



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 196 43 097 A 1**

21 Aktenzeichen: 196 43 097.6  
22 Anmeldetag: 18. 10. 96  
43 Offenlegungstag: 23. 4. 98

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 211/54**  
C 07 C 209/68  
C 07 F 7/10  
B 05 D 7/26  
C 07 D 471/04  
C 08 L 79/02  
C 09 D 149/00  
C 09 K 11/06  
C 09 B 69/10

DE 196 43 097 A 1

// (C07M 1:00)C07D 521/00,227/02,247/00, 325/00,491/04,C09B 5/62,23/14,57/08, 57/02,11/04,23/00, 47/04,48/00

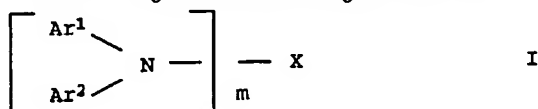
71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Würthner, Frank, Dr., 68163 Mannheim, DE;  
Schmidt, Hans-Werner, Prof. Dr., 95444 Bayreuth, DE;  
Haubner, Frank, 95445 Bayreuth, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Vernetzbare Triarylaminverbindungen und deren Verwendung als Ladungstransportmaterialien

57 Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I



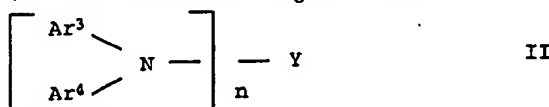
worin bedeuten

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte homo- oder heteroaromatische Gruppen mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> zusätzlich substituiert ist mit mindestens einem Ethinylrest  
— C ≡ CH ,

X eine m-wertige Gruppe, welche mit einem oder mehreren Ethinylresten  
— C ≡ CH

substituiert sein kann und im Falle m gleich 1 dieselbe Bedeutung wie die Gruppen Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> besitzt,  
m eine ganze Zahl von 1 bis 6  
sowie

Mischungen, enthaltend als Komponenten  
a) mindestens eine Verbindung I, sowie  
b) mindestens eine Verbindung der Formel II



worin bedeuten

Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte homo- oder heteroaromatischen Gruppen mit der

Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> zusätzlich substituiert ist mit einem Rest der Formel III



worin bedeuten

Z eine chemische Einfachbindung, -O-, -CO-, -COO-, -OOC-, -N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-CO-, -OC-N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>

r eine ganze Zahl von 1 bis 6  
R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, eine homo- oder heteroaromatische Gruppe, welche benzoanelliert sein und noch ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Halogen, COOH, CHO, OH, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, CN, SCN, OCN, NO<sub>2</sub> tragen kann, wobei für den Fall, daß Z einer chemischen Einfachbindung entspricht und die Verbindung...

DE 196 43 097 A 1

Triphenylaminderivate zählen zu den besten bekannten organischen Leitern mit Ladungstransport durch Lochleitung. Technische Verwendung finden sie daher z. B. in der Elektrophotographie (Photokopierer, Laserdrucker) in Elektrolumineszenzelementen sowie in photorefraktiven Materialien (holographische Datenspeicher, optische Modulation).

Der Einsatz von Triphenylaminderivaten in elektrophotographischen Photoleitern wird in der Schrift DE-A 38 10 522 sowie in einem Artikel von Bässler (Adv. Mater. 5, S. 662-665 (1993)) beschrieben.

Elektrophotographische Anwendungen basierend auf Triarylaminderivaten, welche Ethinylgruppierungen  $-C \equiv C-$  enthalten, sind in der japanischen Schrift Hei 3-163 459 und der Schrift EP-A 399 403 aufgeführt. Erstere Schrift befaßt sich mit symmetrisch p-substituierten Triphenylaminen, wobei die p-Substituenten der Phenylgruppen aus mit verschiedenen u. a. aromatischen oder heteroaromatischen, ein- oder mehrkernigen Resten substituierten Ethinylgruppen bestehen. Letztere Schrift beschreibt Triarylderivate, welche durch Azokupplung ausgehend von Aminen, wie Tris-[4-(4'-aminophenyl-ethinyl)-phenyl]amin mit unterschiedlichen Kupplungskomponenten hergestellt werden.

Organische Elektrolumineszenzelemente, die Triphenylaminderivate als lochleitende Schicht enthalten, finden sich z. B. bei Tang et al. (Appl. Phys. Lett. 51, S. 913-915 (1987)). Die Verwendung von Triphenylaminderivaten in photorefraktiven Materialien wird von W.E. Moerner und S.M. Silence (Chem. Rev. 94, 127-155 (1994)) beschrieben.

Zur Erzeugung von Schichten, welche solche ladungstransportierenden Triphenylaminderivate in amorphem Zustand enthalten oder aus solchen Verbindungen bestehen, ist es vorteilhaft, niedermolekulare Substanzen einzusetzen. Diese besitzen meist gute Löslichkeiten in gängigen Lösungsmitteln und/oder weisen relativ niedrige Schmelzpunkte auf, ohne sich beim Schmelzen zu zersetzen.

Üblicherweise werden diese Schichten daher beispielsweise durch Aufdampfen oder Rakeln bzw. Aufschleudern (Spin-coaten) der im organischen Lösungsmitteln gelösten Verbindungen oder auch durch Gießen aus der Schmelze erhalten.

Andererseits werden diese niedermolekularen Triphenylaminderivate aufgrund ihrer unerwünschten Kristallisationsneigung häufig nicht als Reinstoffe, sondern gelöst in einem Polymer wie z. B. Polycarbonat, Polyvinylbutyrat, Polystyrol oder Polyester eingesetzt. Die Konzentration des Triphenylaminderivats muß dabei jedoch ausreichend hoch sein, um einen einwandfreien Ladungstransport durch die Schicht zu gewährleisten. So nimmt z. B. die Ladungsträgerbeweglichkeit von 1,1-Bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexan nach Untersuchungen von P.M. Borsenberger et al. (J. Chem. Phys. 94, S. 8276-8281 (1991)) für das amorphe Material um etwa zwei Größenordnungen ab, wenn man anstelle der Reinstanz dieselbe Substanz zu 75 Gew.-% in einer Polycarbonatmatrix verwendet. Für praktische Anwendungen wird der Anteil der für den Ladungstransport verantwortlichen Verbindung meist sogar auf etwa 50% reduziert, da nur so eine einwandfreie Beschaffenheit der Beschichtung gewährleistet werden kann und Phasenseparationsprozesse ausreichend verhindert werden können.

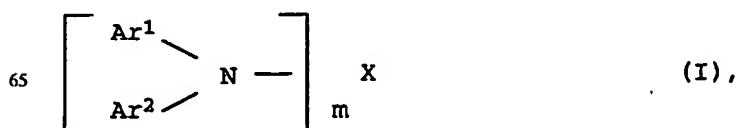
Daher wird man bei der Verwendung niedermolekularer Triphenylamine immer wieder mit folgenden Problemen konfrontiert:

- Die Neigung niedermolekularer Triarylaminverbindungen zur Kristallisation kann zur Bildung von Rissen und Domänengrenzen führen, durch welche die Funktion der Bauteile beeinträchtigt wird.
- Die Verwendung von Lösungen zum Aufbringen weiterer Schichten auf die Schicht des Triphenylaminderivates mittels Rakeln oder Spin-coaten kann, je nach verwendeten Lösungsmitteln, ein Anlösen oder zumindest Anquellen der ersten Schicht bewirken. Dies führt dann zu einer Vermischung der beiden Schichten an der Grenzfläche, was die Funktion des Bauelements beeinträchtigt. Diese Probleme werden in der Schrift US 45 39 507 beschrieben.
- Beim Aufdampfen einer zweiten Schicht können ungewollte Vermischungen durch (Inter-)Diffusion der niedermolekularen Verbindungen an der Grenzfläche stattfinden.
- Bei der Einbettung eines Triphenylaminderivats in einer polymeren Matrix ist insbesondere bei hoher Konzentration des ladungstransportierenden Materials die Gefahr einer Phasenseparation gegeben.
- Durch Sublimationsprozesse aber auch Diffusionsvorgänge wird die Verwendung niedermolekularer Ladungstransportverbindungen in Anwendungen wie organischen Leuchtdioden (Betriebstemperaturen  $> 100^\circ\text{C}$ ) stark eingeschränkt oder sogar verhindert. Man beobachtet hier oft eine schnelle Leistungsverminderung oder einen völligen Verlust der Funktion.

In der Schrift EP-A 637 899 wird als Lösung für diese Probleme die Verwendung thermisch oder photochemisch vernetzbarer Monomere fuhr die Herstellung von Elektrolumineszenzelementen beschrieben. Dabei werden die Funktionsmoleküle zuerst in herkömmlicher Weise aufgebracht und anschließend zu unlöslichen Materialien vernetzt. Als vernetzbare Gruppen werden Acrylate, Epoxide und Zimtsäurederivate aufgeführt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, vernetzungsfähige Triarylamininderivate und Mischungen solcher Derivate zur Verfügung zu stellen, welche sowohl im Verfahren zur Herstellung von Schichten gut handzuhaben sind als auch nach ihrer Polymerisation homogene, chemisch und physikalisch widerstandsfähige Schichten ausbilden, die zudem gute ladungstransportierende Eigenschaften aufweisen.

Es wurde gefunden, daß dieses Eigenschaftsprofil in umfassender Weise erfüllt wird durch Verbindungen der Formel I



worin bedeuten

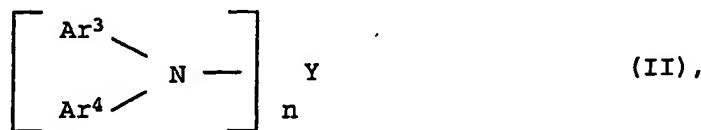
Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> unabhängig voneinander jeweils homo- oder heteroaromatische Gruppen, welche benzoanelliert sein und unabhängig voneinander noch ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), Halogen, COOH, CHO, OH, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, CN, SCN, OCN, NO<sub>2</sub> tragen können, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Ar<sup>1</sup> oder Ar<sup>2</sup> zusätzlich substituiert ist mit mindestens einem Ethinylrest der Formel

-C≡C-H,

X eine m-wertige Gruppe, welche mit einem oder mehreren Ethinylresten der Formel -C≡CH substituiert sein kann und im Falle m gleich 1 dieselbe Bedeutung wie die Gruppen Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> besitzt, 10  
m eine ganze Zahl von 1 bis 6.

Weiter lassen sich Mischungen einsetzen, welche als Komponenten enthalten

- a) mindestens eine Verbindung der Formel I, sowie  
b) mindestens eine Verbindung der Formel II



worin bedeuten

Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils homo- oder heteroaromatische Gruppen, welche benzoanelliert sein und unabhängig voneinander noch ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), Halogen, COOH, CHO, OH, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, CN, SCN, OCN, NO<sub>2</sub> tragen können, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Ar<sup>3</sup> oder Ar<sup>4</sup> zusätzlich substituiert ist mit mindestens einem Rest der Formel III

-C≡C-Z-R<sup>1</sup>(III),

worin bedeuten

Z eine chemische Einfachbindung, -O-, -CO-, -COO-, -OOC-, -N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl) -CO-, -OC-N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>,

r eine ganze Zahl von 1 bis 6,

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, eine homo- oder heteroaromatische Gruppe, welche benzoanelliert sein und noch ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Halogen, COOH, CHO, OH, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, CN, SCN, OCN, NO<sub>2</sub> tragen kann, wobei für den Fall, daß Z eine chemische Einfachbindung ist und die Verbindung der Formel II mehr als einen Rest der Formel III trägt, mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> verschieden von Wasserstoff ist,

Y eine n-wertige Gruppe, welche mit einem oder mehreren Resten der Formel III substituiert sein kann und im Falle n gleich 1 dieselbe Bedeutung wie die Gruppen Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> besitzt, 45  
n eine ganze Zahl von 1 bis 6.

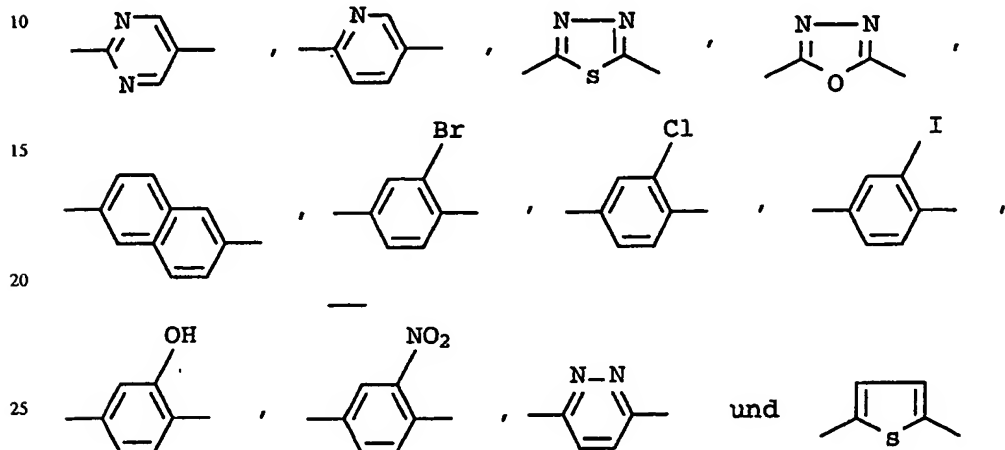
Als aromatische Gruppen Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> kommen hierbei sowohl isocyclische Reste wie Phenyl aber auch heterocyclische, fünfgliedrige Reste, wie Pyrrol, Furanyl, Thienyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiazolyl, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,4- oder 1,2,5-Oxadiazolyl und die entsprechenden Thiadiazolylreste sowie sechsgliedrige Reste, wie Pyridyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,3,5-Triazinyl in Frage. Benzoanellierte Reste Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> umfassen dabei Gruppen, wie Naphthyl, Indolyl (Benzo[b]pyrrol), Carbazolyl, Benzo[b]furanyl, Dibenzofuranyl, Benzo[b]thienyl, Dibenzothienyl, 1H- und 2H-Indazolyl, 1H- und 3H-Benzimidazolyl, Indoxazolyl (Benzo[b]isoxazolyl), Benzoxazolyl, Benzo[d]isothiazolyl, Benzothiazolyl, 1,2,3-Benzo[d]oxadiazolyl, 1,2,5-Benzo[c]oxadiazolyl, 1,2,3-Benzo[d]thiadiazolyl, 1,2,5-Benzo[c]thiadiazolyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Cinnolinyl, Phthalazinyl, Chinazolinyl, Chinoxalyl, Phenazinyl, Benzo[g]cinnolinyl, Benzo[g]chinazolinyl, Benzo[g]chinoxalyl, Benzo[g]chinolinyl, Benzo[g]isochinolinyl, Phenanthridinyl, 1,2,3-Benzo[e]triazinyl und 1,2,4-Benzo[e]triazinyl. Wenn Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> heteroaromatischen Gruppierungen bedeuten, soll dabei die Anbindung an das Amin-N-Atom nicht über das Heteroatom sondern über Kohlenstoff erfolgen. Weiter können alle Gruppen Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> unabhängig voneinander ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), Halogen, COOH, CHO, OH, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, CN, SCN, OCN und NO<sub>2</sub> tragen. Unter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl sind dabei nicht nur die geradkettigen Reste Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl sowie Hexyl sondern auch verzweigte Reste wie Isopropyl, 1-, 2-Methylpropyl (Isobutyl), tert.-Butyl, 1-, 2-, 3-Methylbutyl (Isoamyl), 1-Ethylpropyl, Neopentyl, 1-, 2-, 3-, 4-Methylpentyl und 1-, 2-Ethylbutyl zu verstehen.

Analog kommen die in dieser Auflistung benannten C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Reste als Fragmente der Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl)- sowie der C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl-, die benannten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Reste als Fragmente der C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy- sowie COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-Substituenten in Frage.

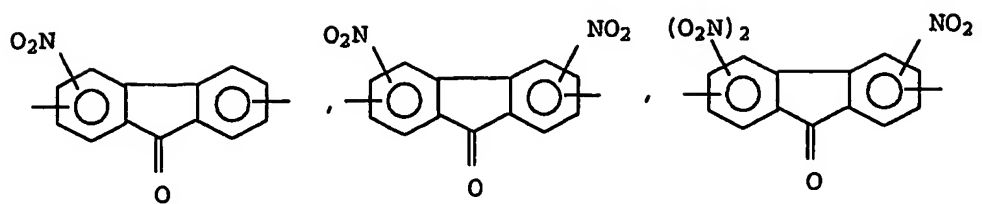
Die Anbindung der Substituenten erfolgt über C-Atome der homo- oder heteroaromatischen Gruppen. Besitzt einer der Reste Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und/oder Ar<sup>4</sup> jedoch die Bedeutung einer N-heteroaromatischen Gruppe, welche am N-Atom ein

Wasserstoffatom trägt (beispielsweise Pyrrol oder Indol), so kann dieses durch die Substituenten  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Acyl,  $COO(C_1$ - $C_6$ -Alkyl),  $COOH$ ,  $CHO$  sowie  $CN$  ersetzt sein.

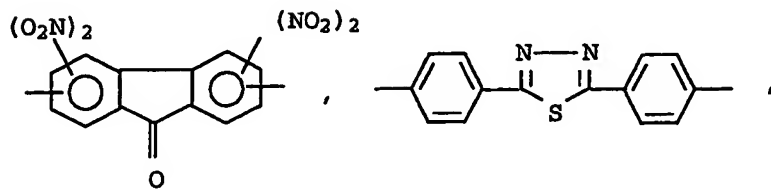
Unter Halogen-Substituenten sind bevorzugt  $Cl$ ,  $Br$  und  $I$  zu verstehen. Für den Fall, daß  $m$  oder  $n$  in den Formeln I oder II gleich 1 ist, umfaßt die Auswahl der möglichen Gruppen  $X$  oder  $Y$  denselben Bereich wie für die Gruppen  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  oder  $Ar^3$ ,  $Ar^4$ . Bevorzugte Gruppen  $X$  und  $Y$ , welche noch durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Acyl,  $Oxy(C_1$ - $C_6$ -Acyl),  $COO(C_1$ - $C_6$ -Alkyl) – wie beschrieben –,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ,  $CN$ ,  $NO_2$  sowie  $OH$  substituiert sein können, sind für  $m$  oder  $n$  gleich 2 beispielsweise:



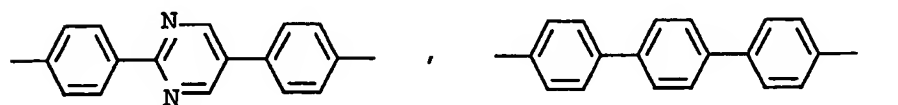
Bevorzugt als zweiwertige Gruppen  $X$  und  $Y$  sind weiterhin:



5

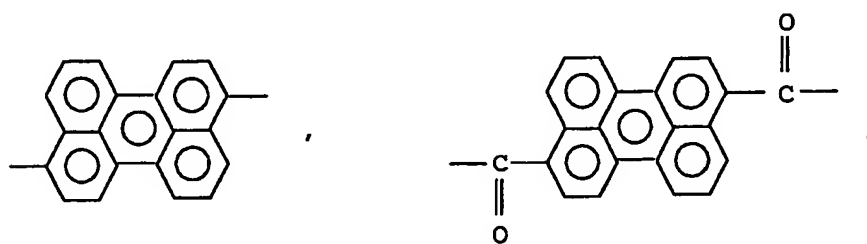


10



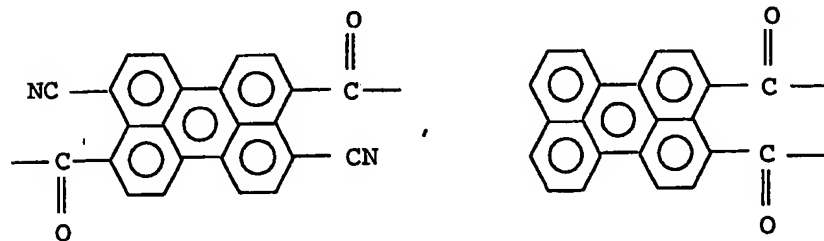
15

20



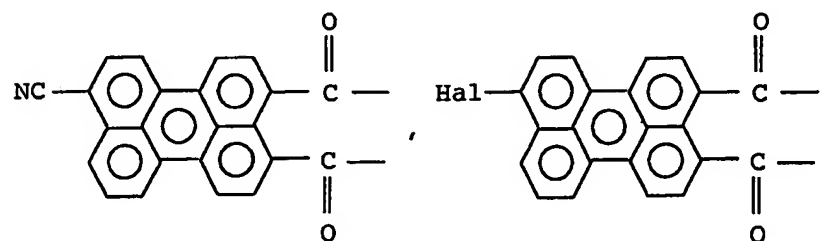
25

30



35

40



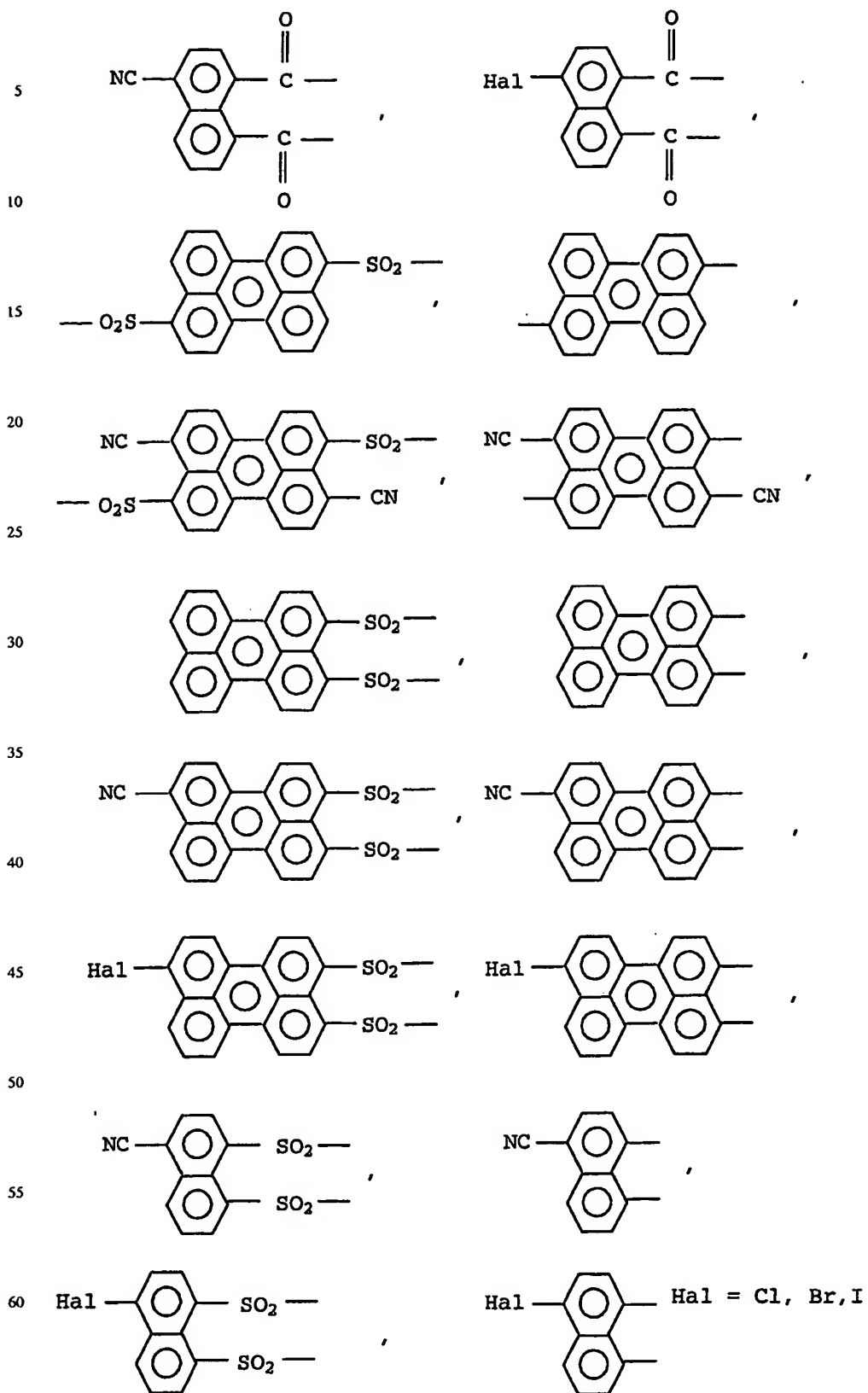
45

50

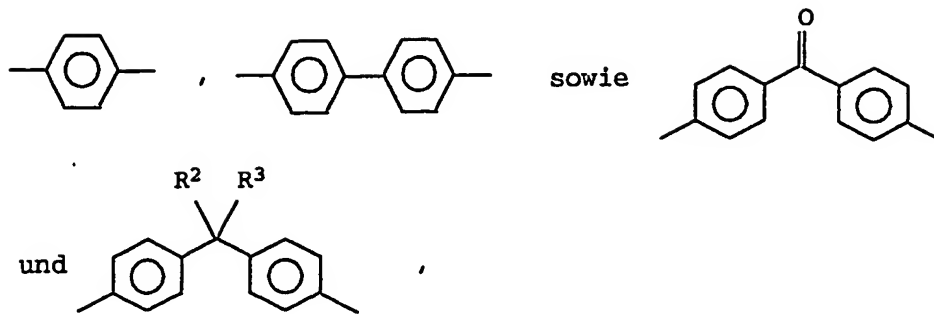
55

60

65

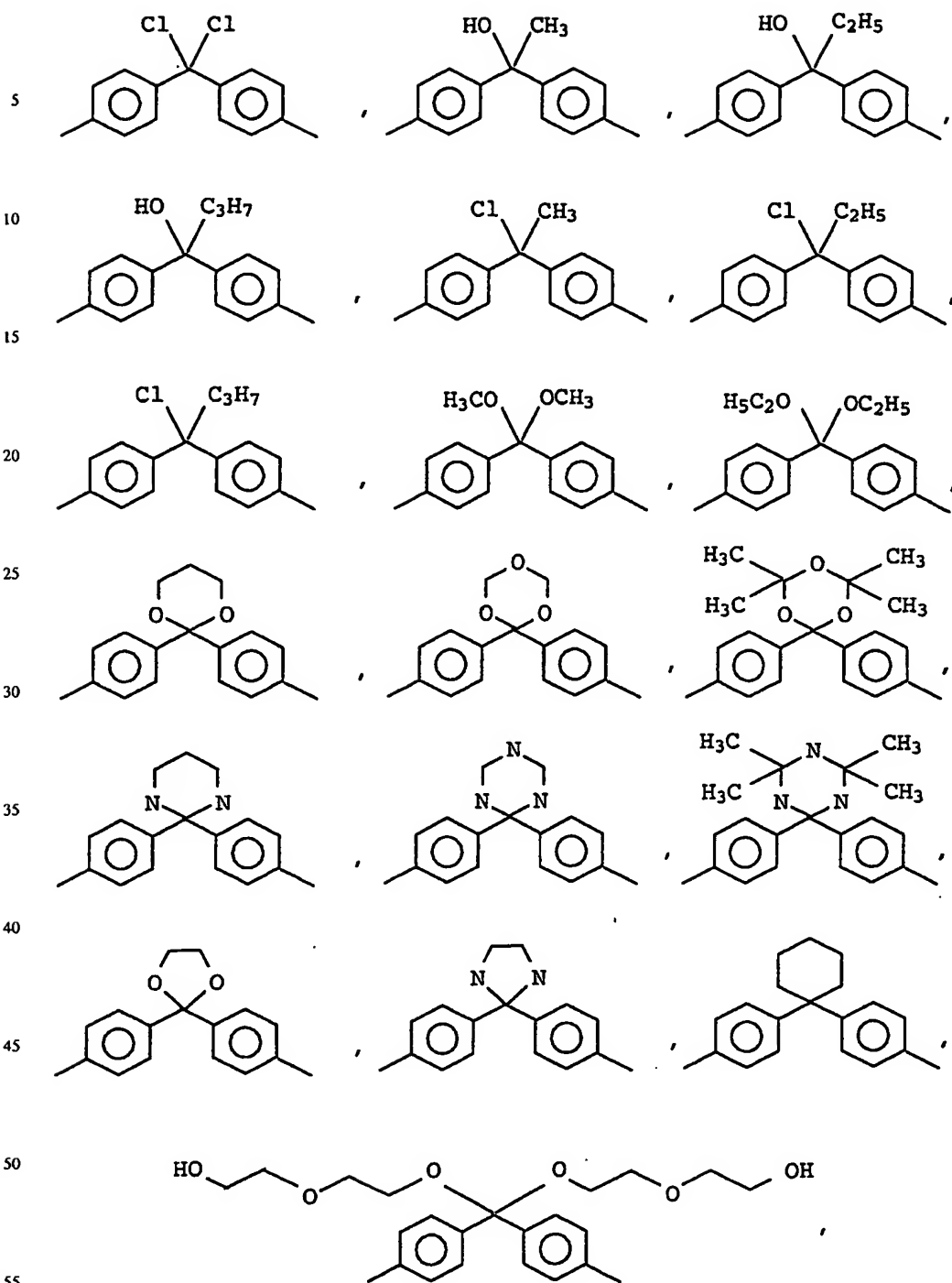


Besonders bevorzugte zweiwertige Reste X und Y sind

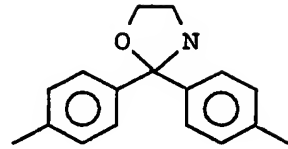
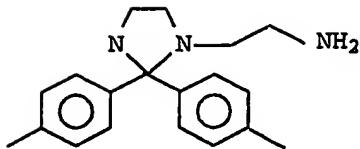
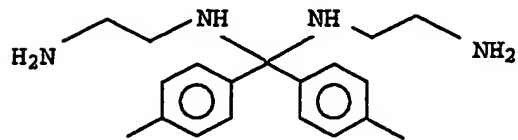
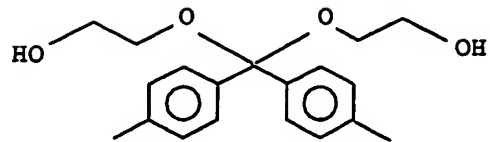


wobei  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander bedeuten I, Cl, Br, OH oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, welches O in Etherfunktion oder  $N(R^4)$  in Iminofunktion sowie terminierendes OH oder  $NHR^4$  enthalten kann, und wobei  $R^4$  wiederum eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe bedeutet. Beispiele solcher aliphatischer  $C_1$ - $C_6$ -Reste sind bereits oben exemplarisch aufgeführt.

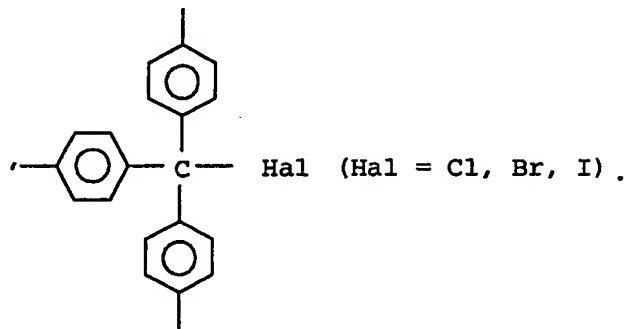
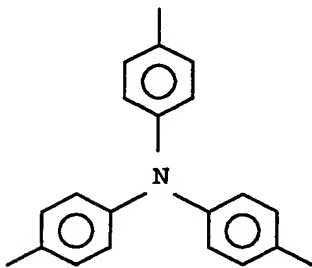
Weiterhin können beide Reste  $R^2$  und  $R^3$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen gesättigten, hetero- oder isocyclischen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring bilden. Gegebenenfalls kann dieser Ring noch mit einem oder mehreren Alkylresten substituiert sein, wobei die Zahl der C-Atome (ohne das die Reste  $R^2$  und  $R^3$  tragende C-Atom), welche im Ringsystem sowie in den Substituenten vorhanden ist, nicht mehr als 12 betragen soll. Beispiele für solche (substituierten) Diphenylmethan-Gruppierungen als zweiwertige Reste X und Y sind



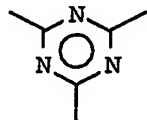
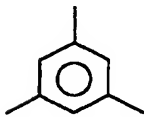




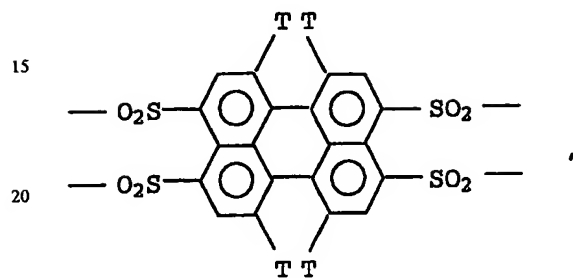
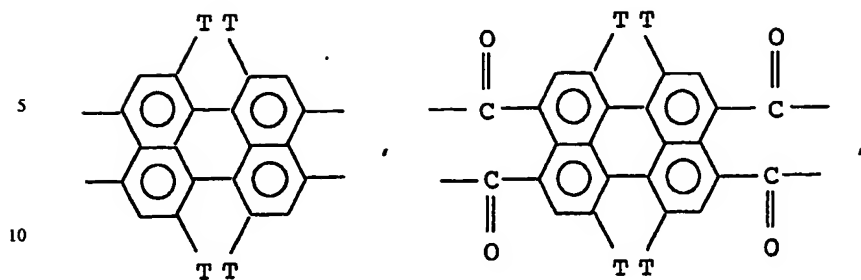
Dreiwertige Reste X und Y können z. B. sein:



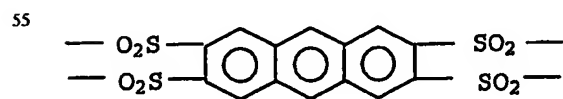
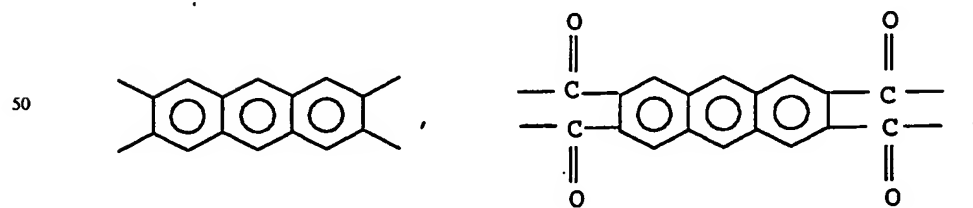
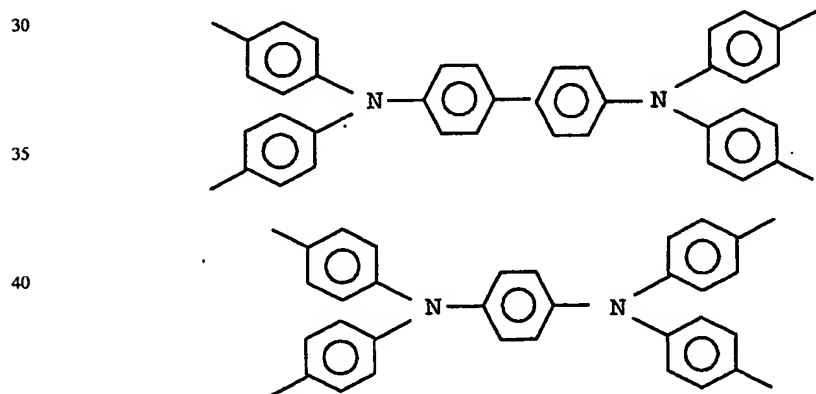
Bevorzugte Reste X und Y sind hierbei:



Als vierwertige Reste X und Y kommen in Betracht beispielsweise Perylengruppen, wie

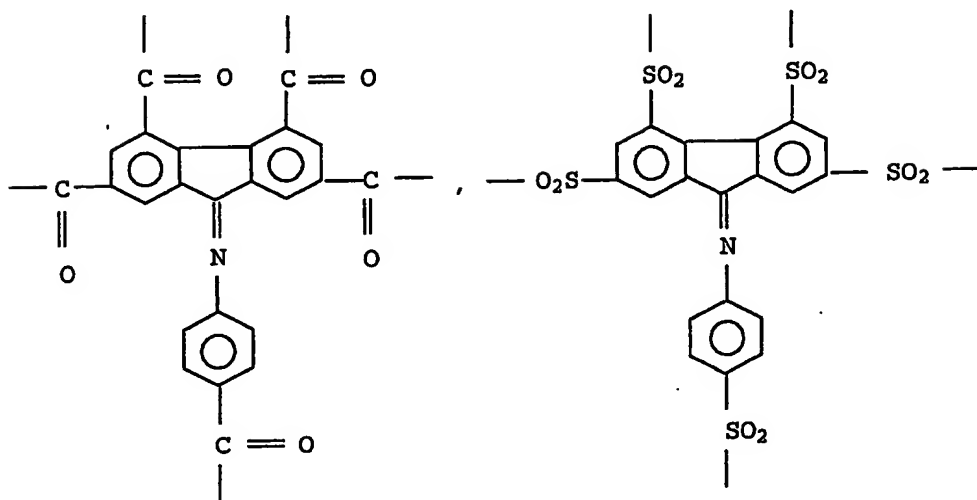
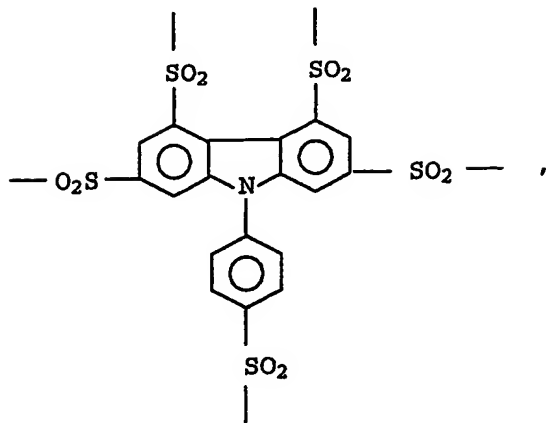
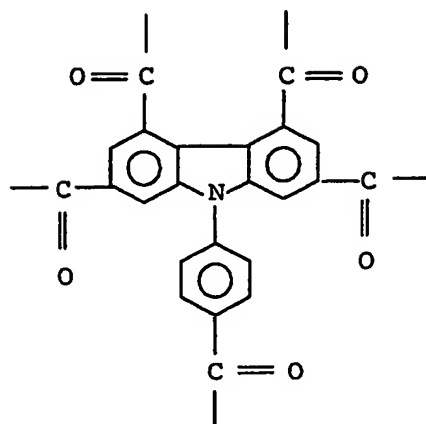
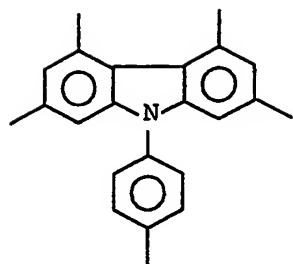


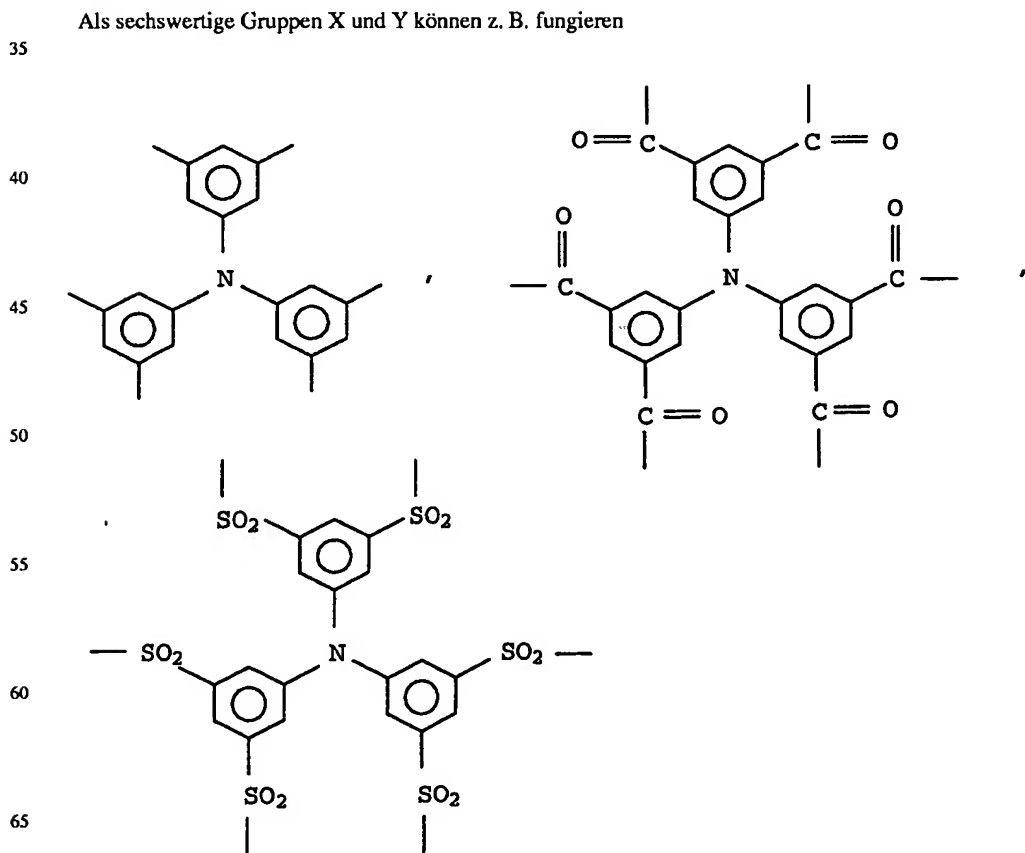
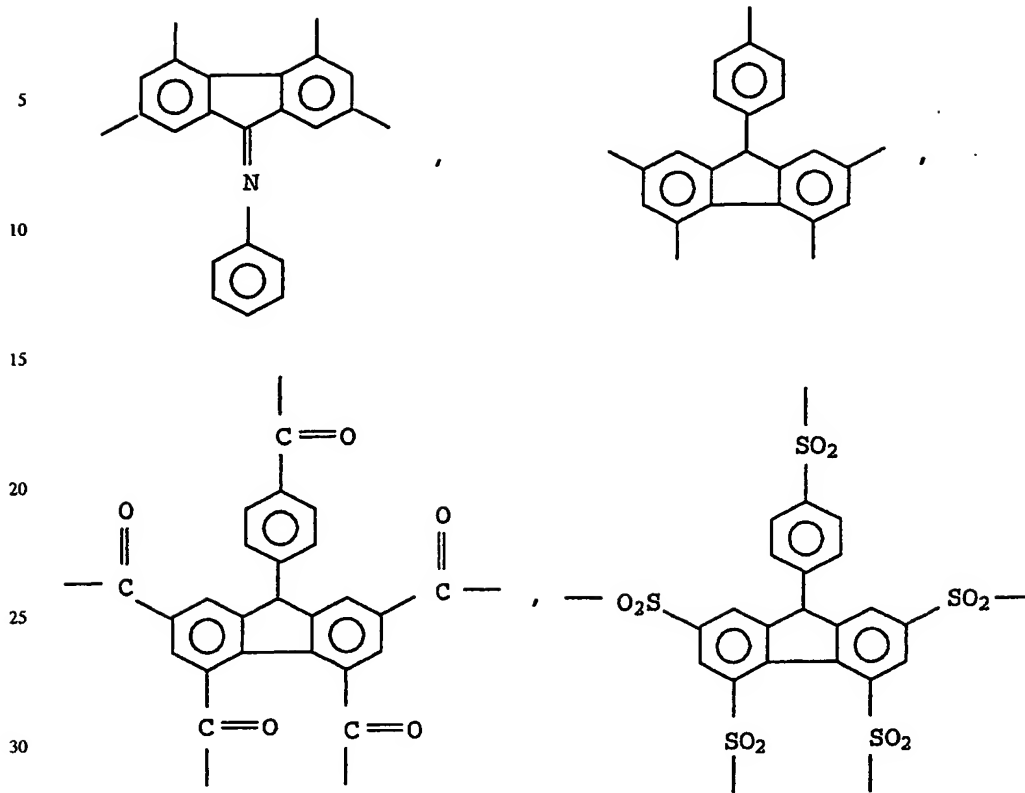
25 wobei T bedeutet H, Cl, Phenoxy, und wobei diese Substituenten T entweder alle gleich oder teilweise verschieden voneinander sein können, oder Gruppen, wie



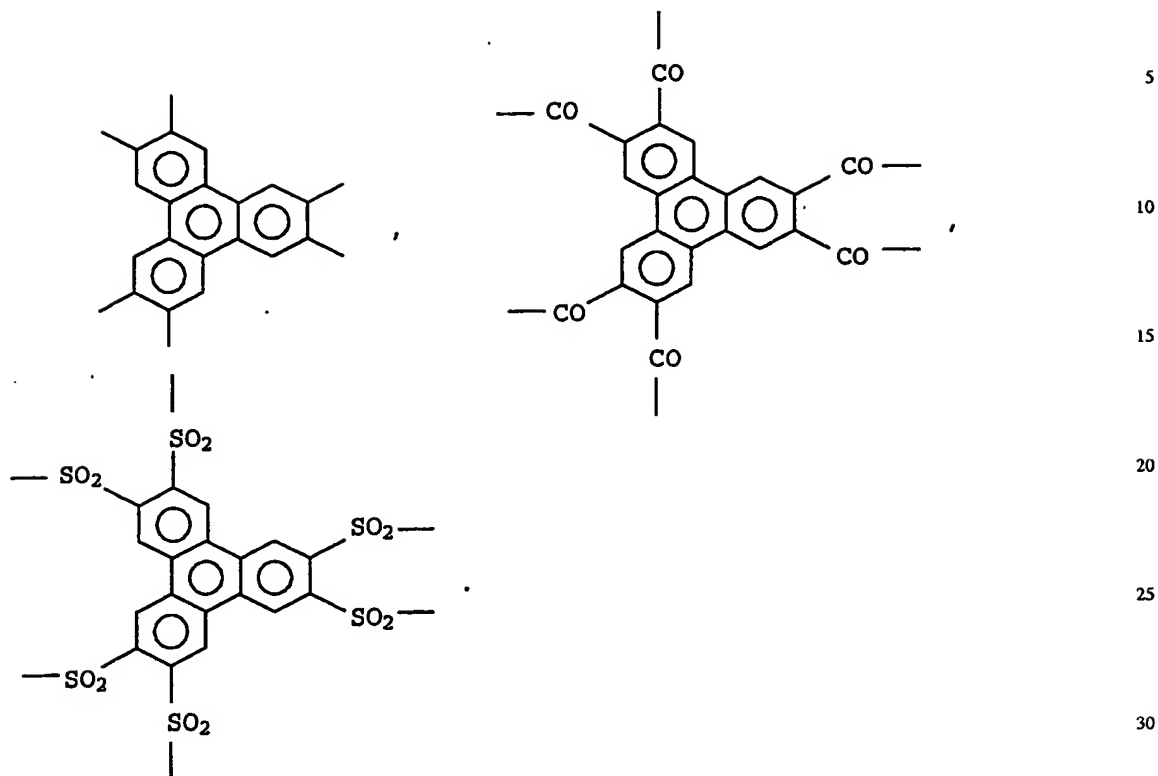
60 Fünfwertige Gruppen X und Y können sein beispielsweise

65





oder auch Triphenylenreste, wie

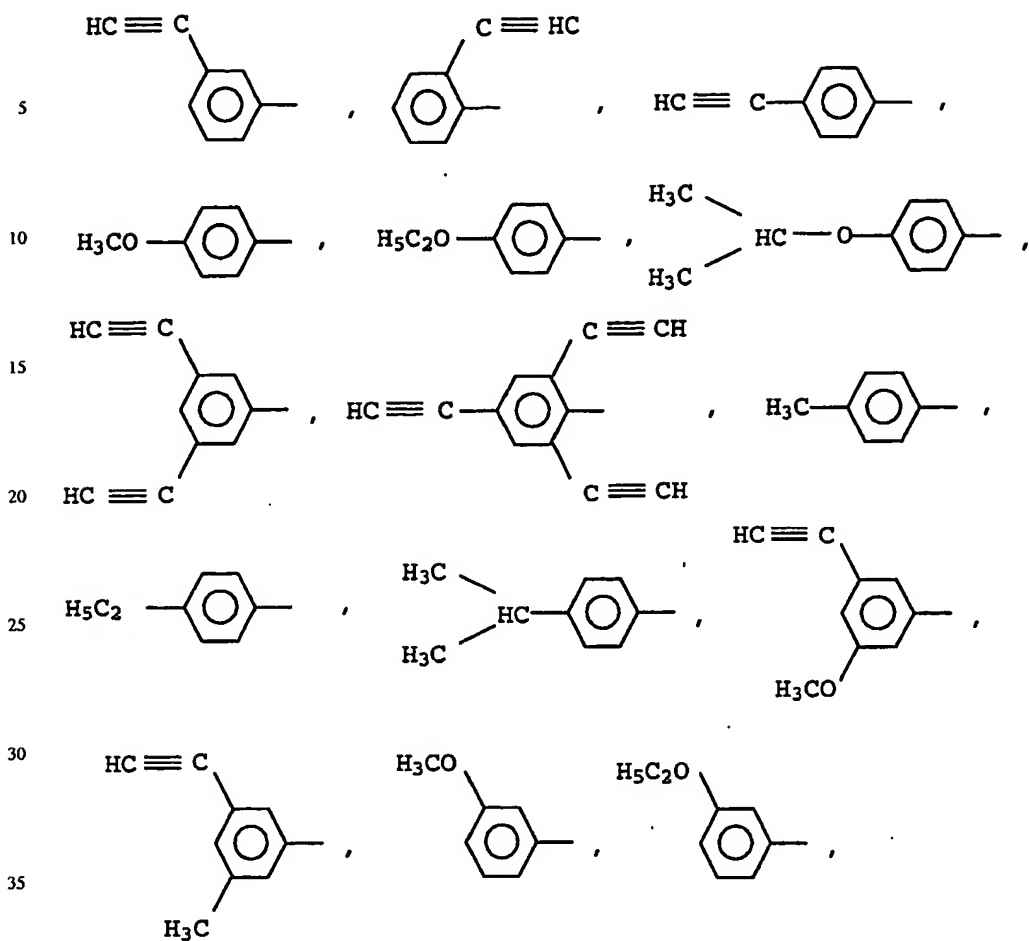


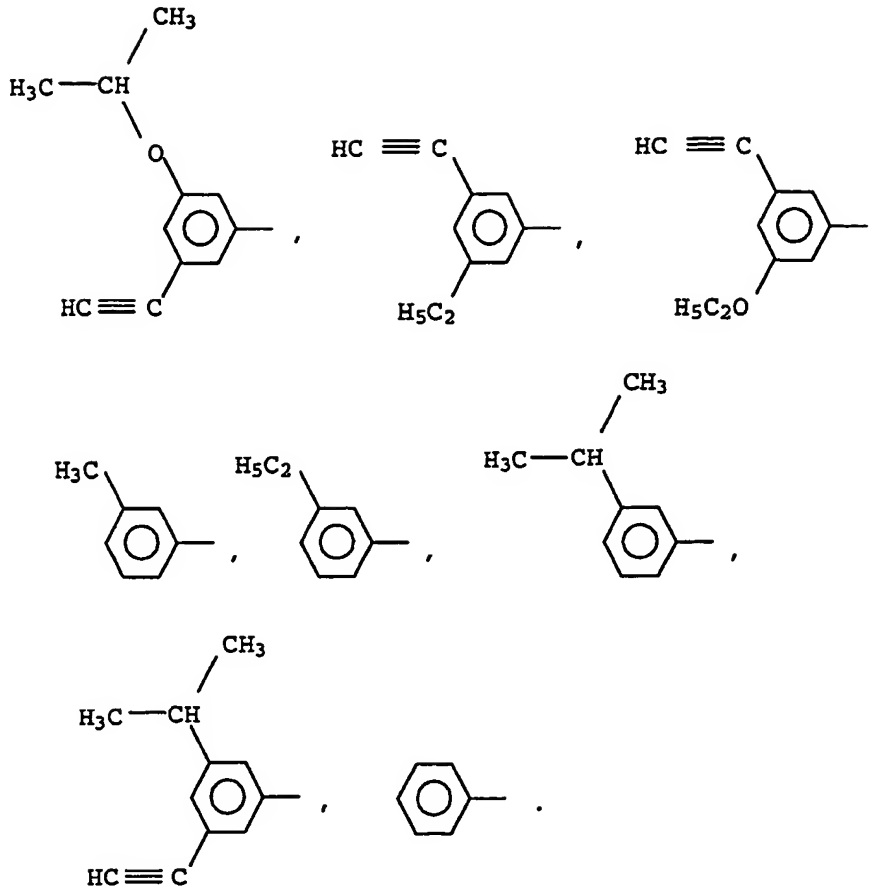
Die verknüpfende Einheit Z in der Ethinylgruppe der Formel III umfaßt u. a. Gruppen wie  $-N(C_1-C_6\text{-Alkyl})CO-$ ,  $-OC-$ ,  $N(C_1-C_6\text{-Alkyl})$ - sowie  $-(CH_2)_r$ . Unter  $C_1-C_6\text{-Alkyl}$  sollen dabei wiederum die bereits weiter oben beispielhaft aufgeführten linearen sowie verzweigten Gruppierungen verstanden werden.  $-(CH_2)_r$  umfaßt die Gruppen Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen sowie Hexamethylen.

In Formel III kommen als Reste  $R^1$ , welche über die verknüpfende Einheit Z an die Ethinylgruppe gebunden sind alle bereits schon unter der Definition von  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  und  $Ar^4$  aufgeführten (substituierten) homo- oder heteroaromatischen Gruppen in Frage. Die in diesem Zusammenhang exemplarisch aufgeführten Gruppen  $C_1-C_6\text{-Alkyl}$ ,  $C_1-C_6\text{-Alkoxy}$ ,  $C_1-C_6\text{-Acyl}$ ,  $Oxy(C_1-C_6\text{-Acyl})$ ,  $COO(C_1-C_6\text{-Alkyl})$  sowie Halogen können auch hier als Substituenten der homo- oder heteroaromatischen Gruppe dienen. Daneben kann  $R^1$  auch  $C_1-C_6\text{-Alkyl}$ , wie oben aufgeführt, oder Wasserstoff bedeuten. Für den Fall, daß Z einer chemischen Einfachbindung entspricht und die Verbindung der Formel II mehr als einen Rest der Formel III trägt, soll Wasserstoff als mögliche Bedeutung aller Gruppen  $R^1$  ausgenommen werden, da solche Verbindungen bereits in der Definition der Verbindungen I eingeschlossen sind.

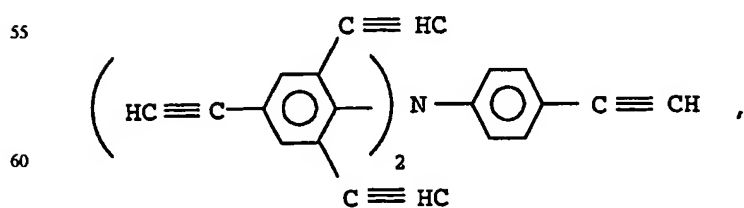
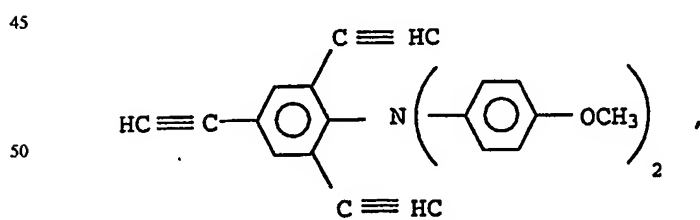
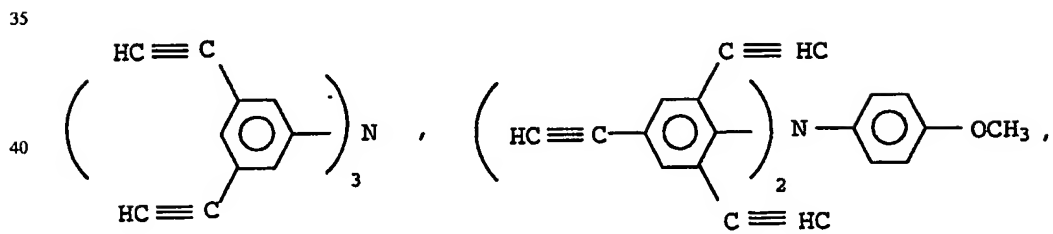
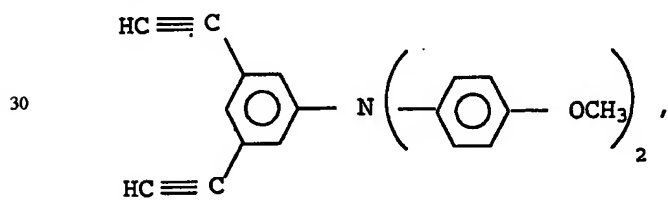
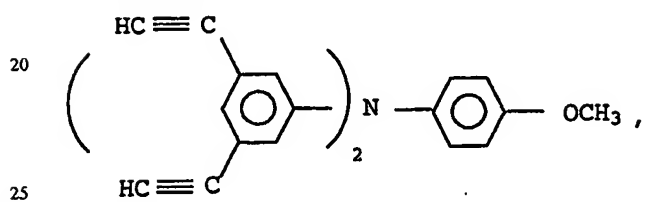
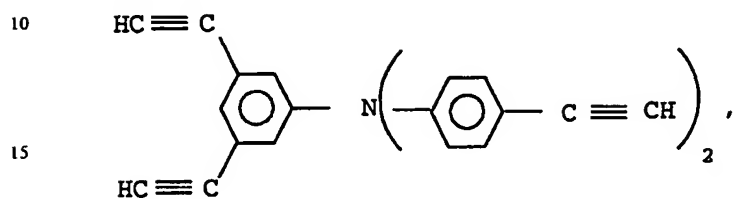
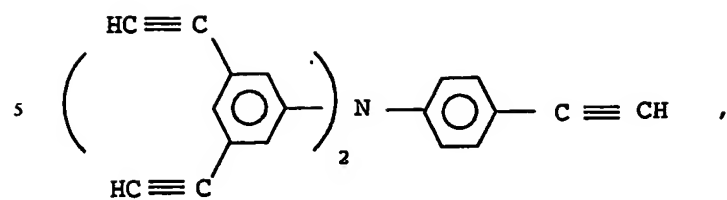
Vorzugsweise handelt es sich bei den Gruppen  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$  sowie  $Ar^4$  unabhängig voneinander um homoaromatische Reste, welche unabhängig voneinander – abgesehen von einer oder mehreren möglichen Ethinylgruppe(n)  $-C\equiv CH-$  – maximal noch eine weitere  $C_1-C_6\text{-Alkyl}$ - oder  $C_1-C_6\text{-Alkoxy}$ gruppe tragen.

Beispiele für bevorzugte Reste  $Ar^1$  und  $Ar^2$  in der Gruppierung  $Ar^1Ar^2N-$  der Verbindung I sind:



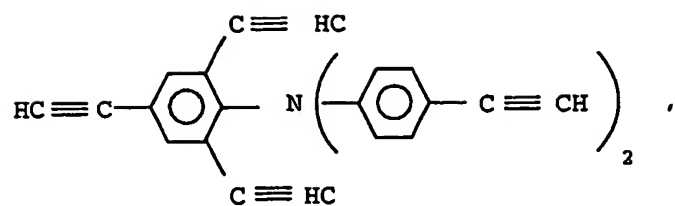


Im Falle, daß  $m$  gleich 1 bedeutet, umfaßt  $X$  dieselbe bevorzugte Auswahl wie  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$ .  
 Die Gruppen  $\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$  und  $X$  können in diesem Fall gleich oder verschieden voneinander sein. Es muß jedoch gewährleistet sein, daß mindestens eine der Gruppen  $\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$  oder  $X$  mindestens einen Ethinylrest  $-\text{C}\equiv\text{CH}$  trägt. Bevorzugte Triarylaminverbindungen für  $m$  gleich 1 sind solche, in welchen mindestens zwei Gruppen aus  $\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$  und  $X$  gleich  
 sind. Beispiele hierfür sind:

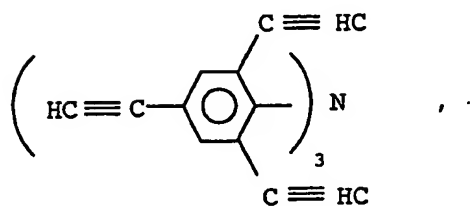


65



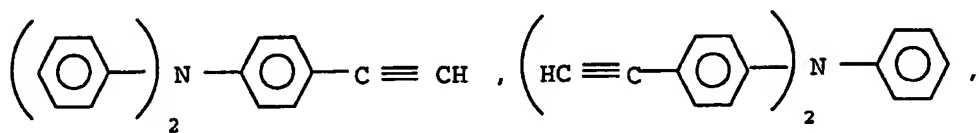


5



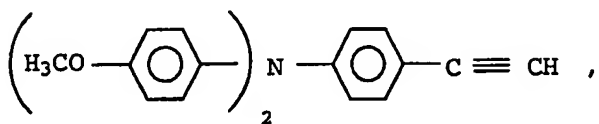
10

15

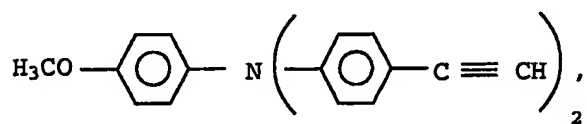


20

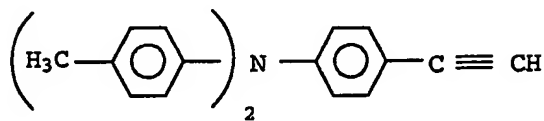
25



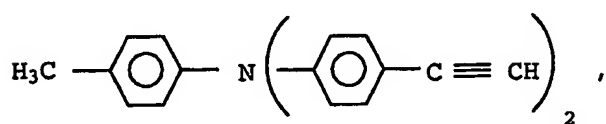
30



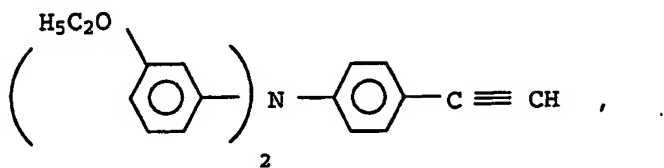
35



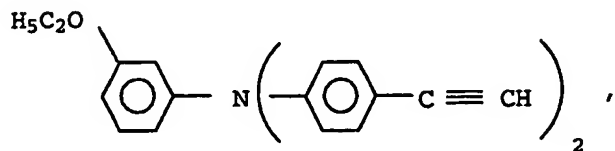
40



45



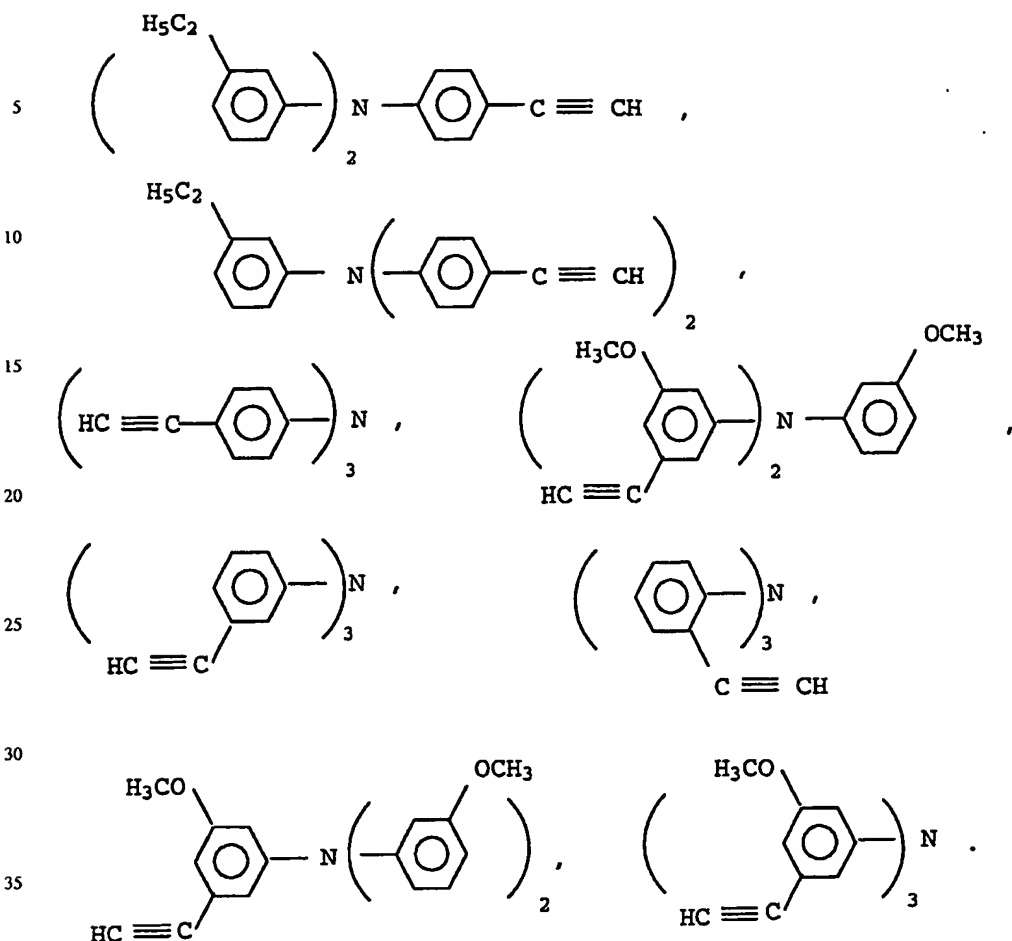
50



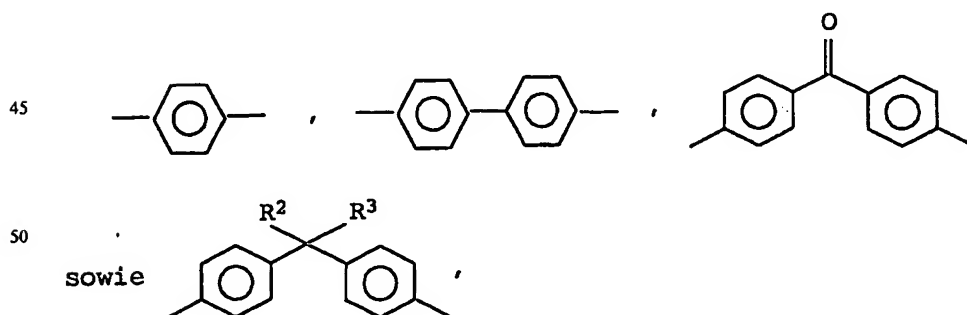
55

60

65



Für m gleich 2 sind besonders bevorzugte Gruppen X



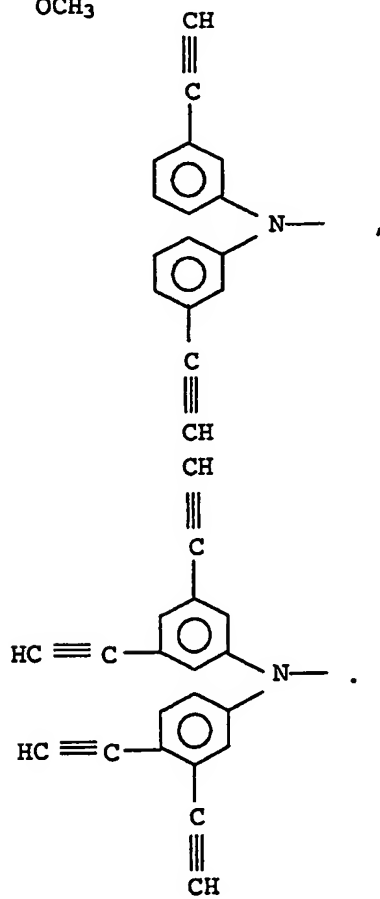
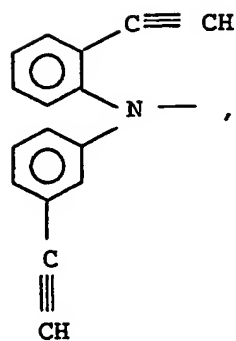
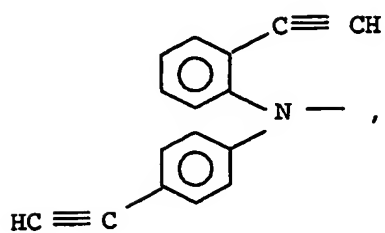
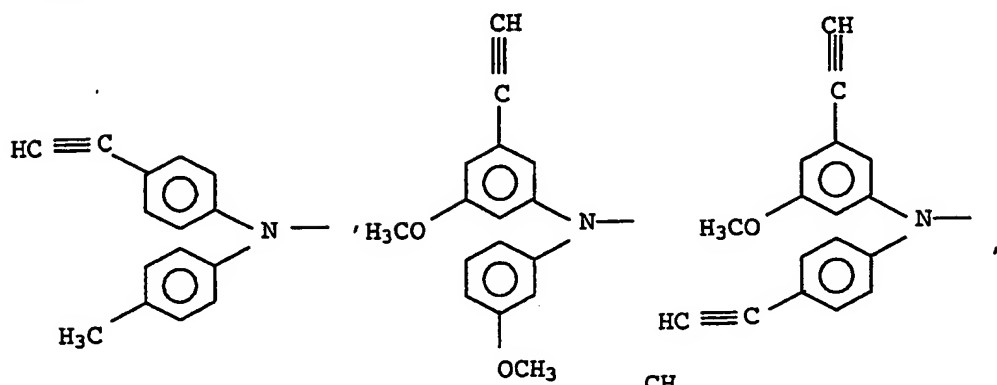
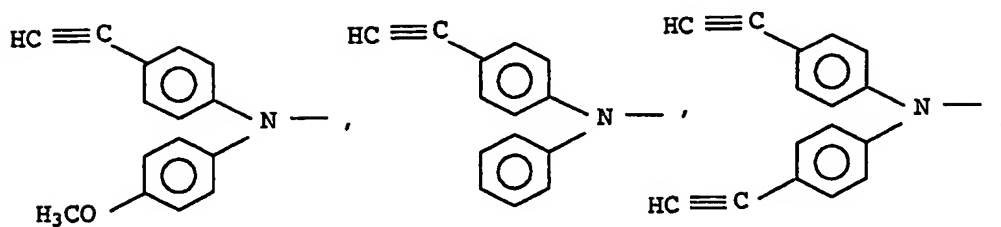
55 wobei auf die Bedeutung von  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  bereits weiter oben eingegangen wurde.

Die Gruppen X, welche zwei- bis sechswertigen sind, können unterschiedliche Gruppierungen  $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{N}-$  tragen. Bevorzugt sind jedoch identische Gruppierungen.

Sind die Reste  $\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  zudem noch gleich, so müssen sie, entsprechend der Definition der Verbindungen I, je noch mindestens einen Ethynylrest  $-\text{C} \equiv \text{CH}-$  als zusätzlichen Substituenten besitzen. Bevorzugte Gruppierungen sind:

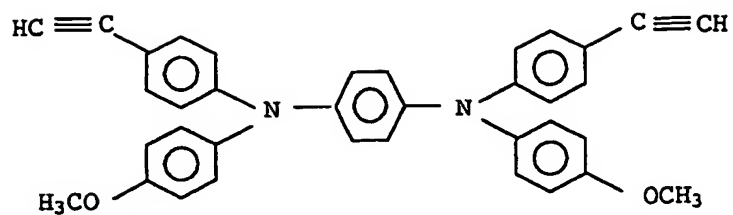
60

65



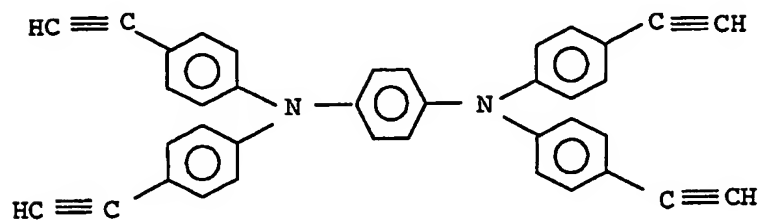
Als Beispiele für Verbindungen, in welchen die Gruppierungen Ar<sup>1</sup>Ar<sup>2</sup>N- identisch sind, seien genannt, mit zweiwertiger Gruppe X:

5



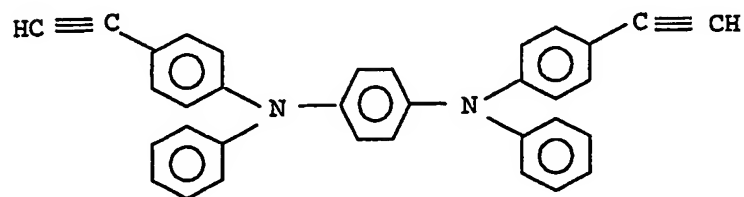
10

15



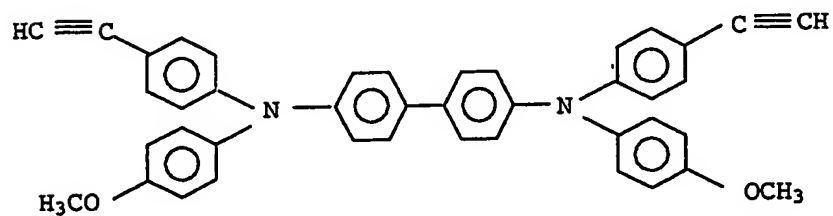
20

25



30

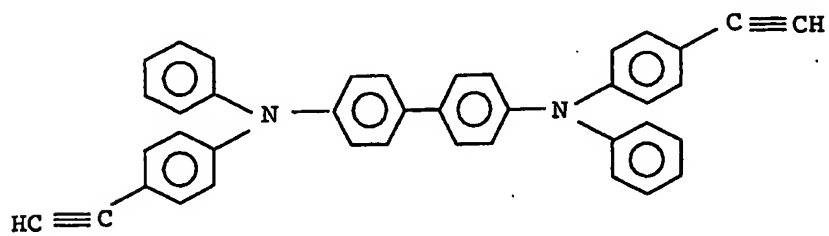
35



40

45

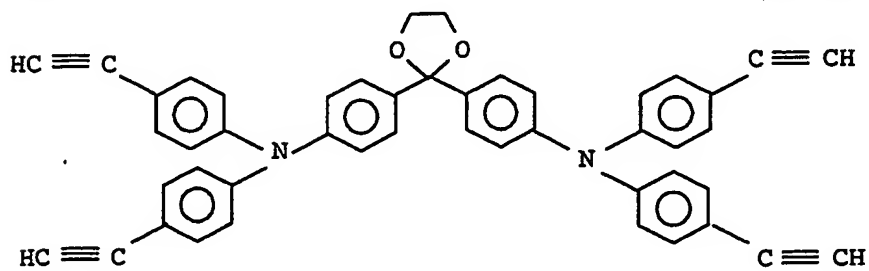
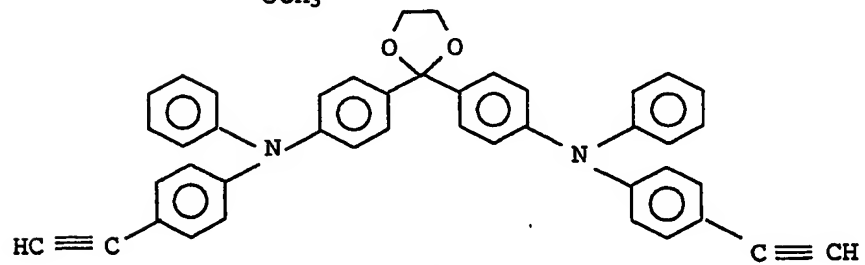
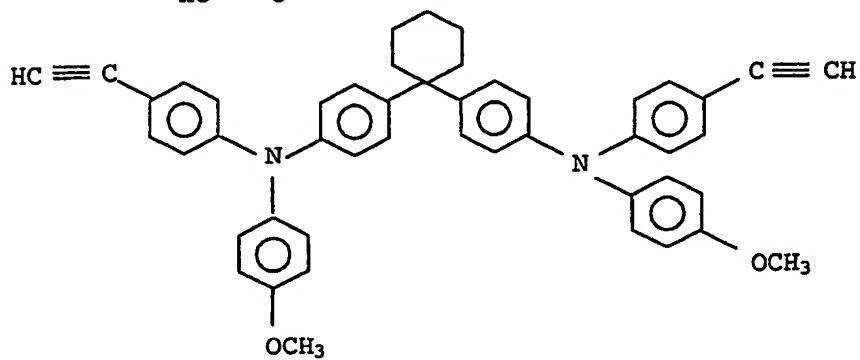
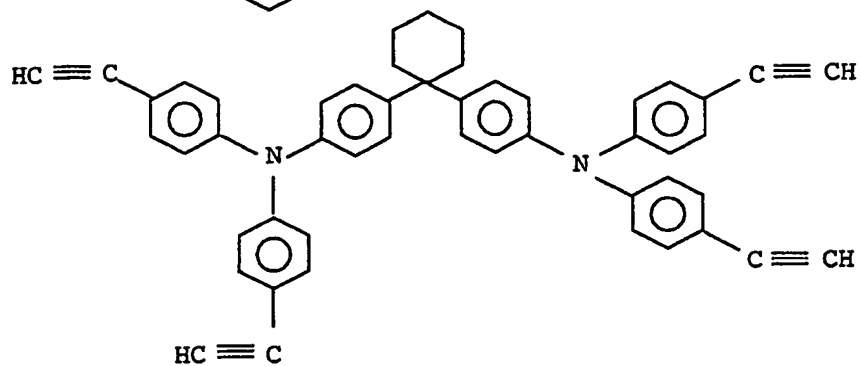
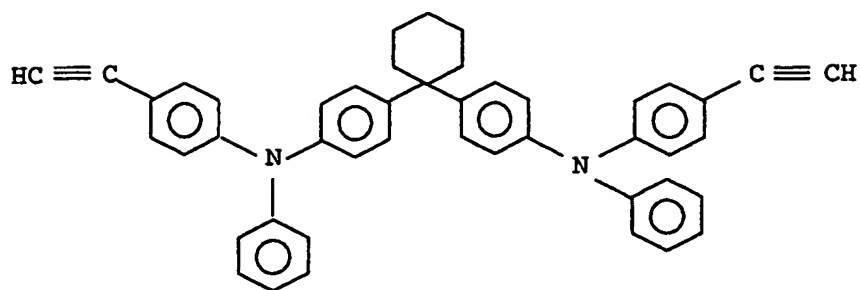
50

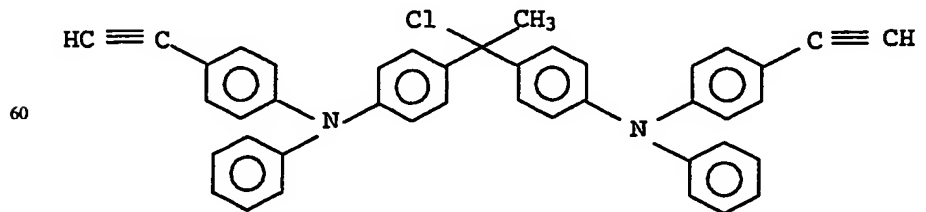
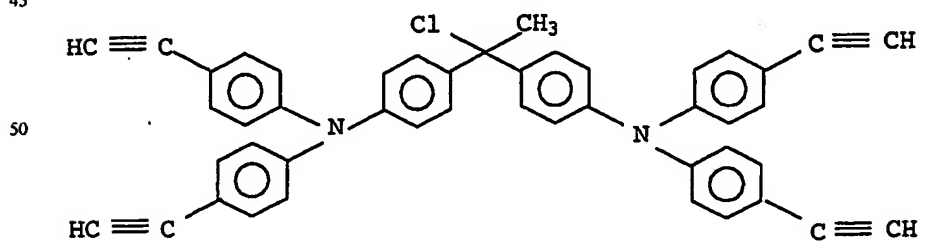
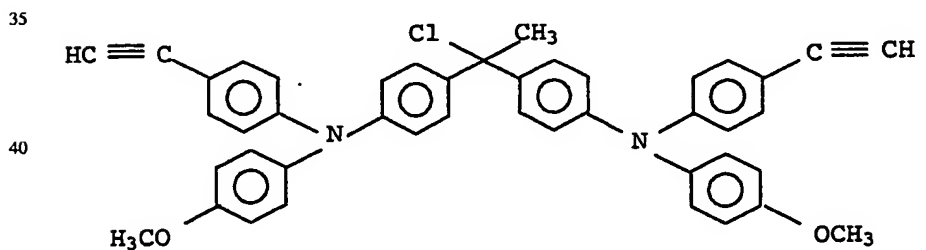
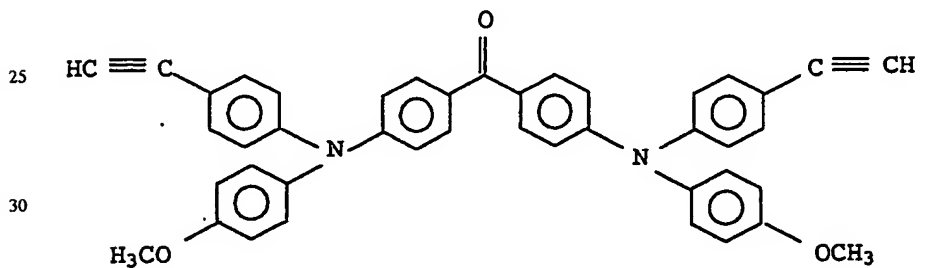
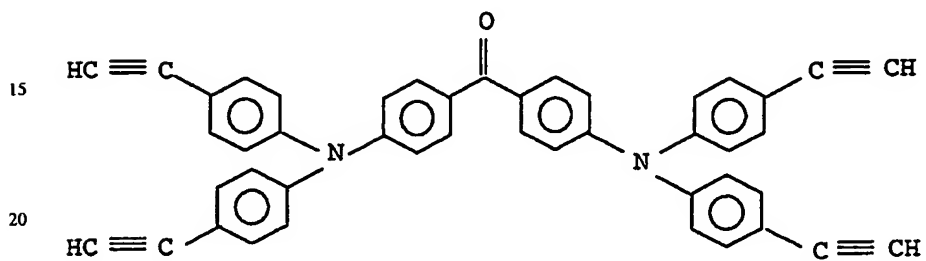
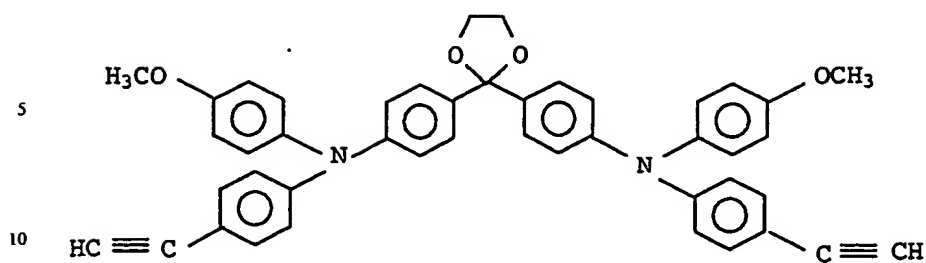


55

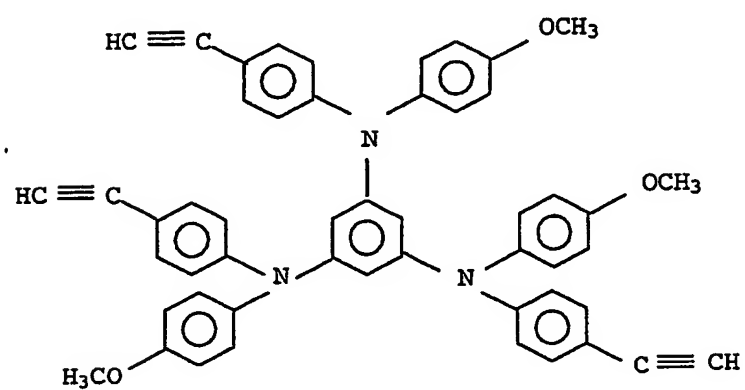
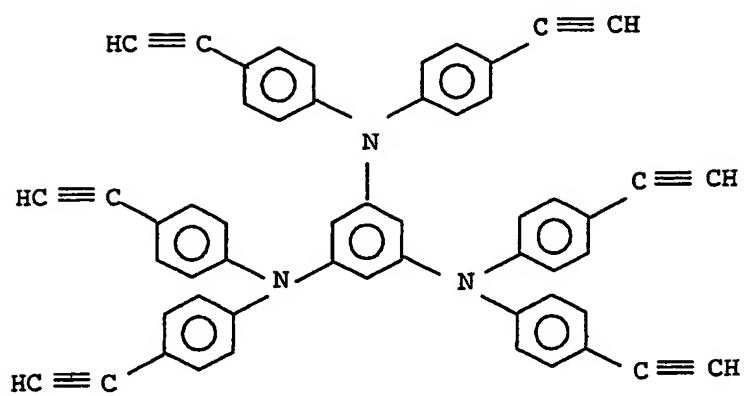
60

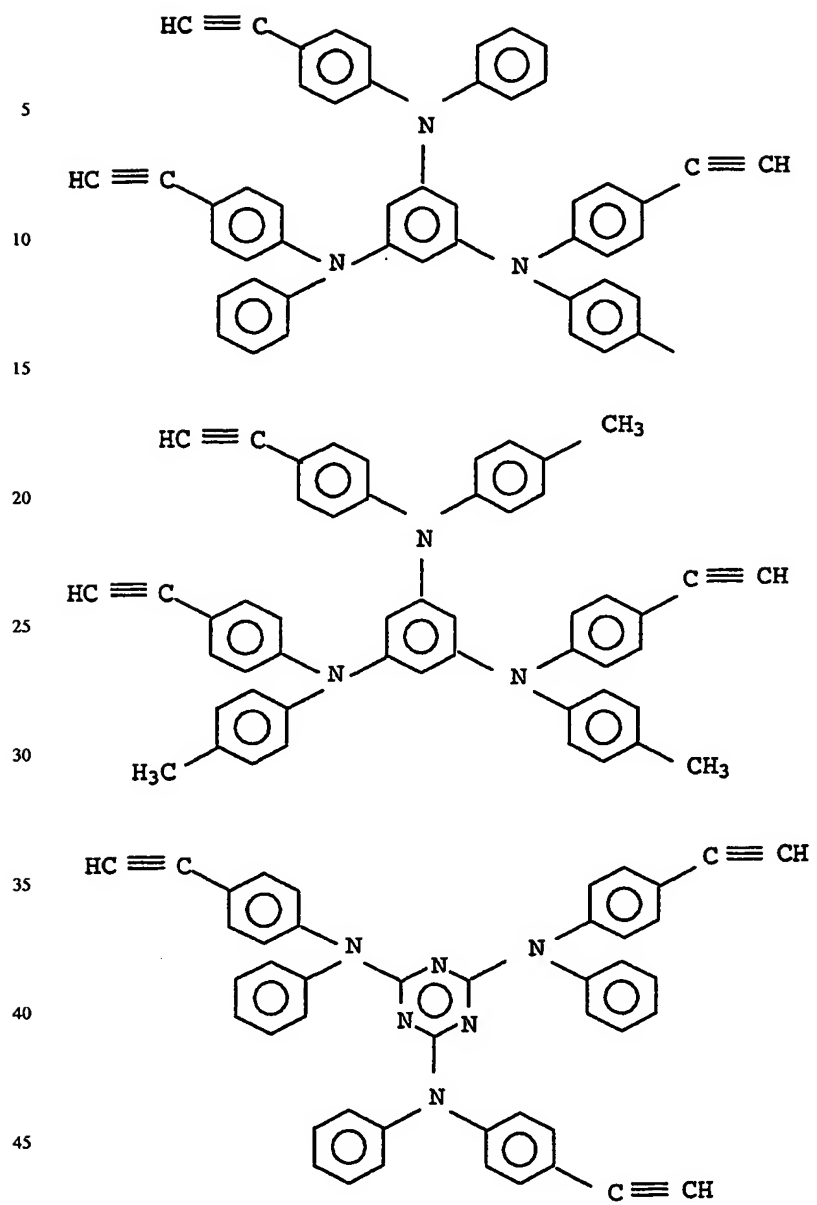
65



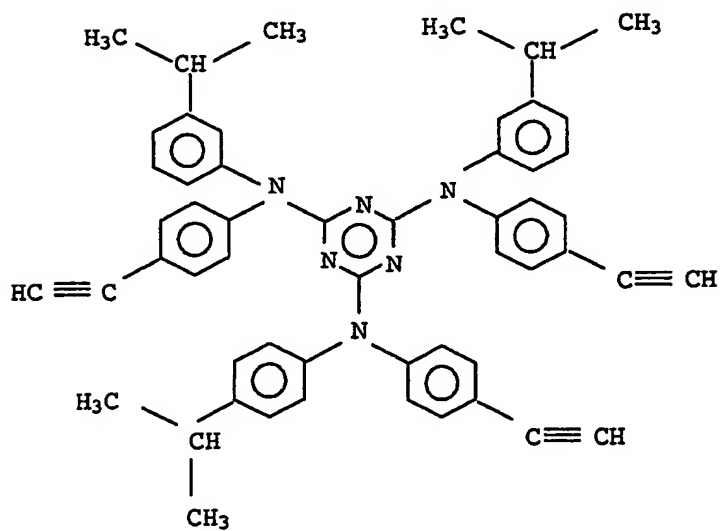
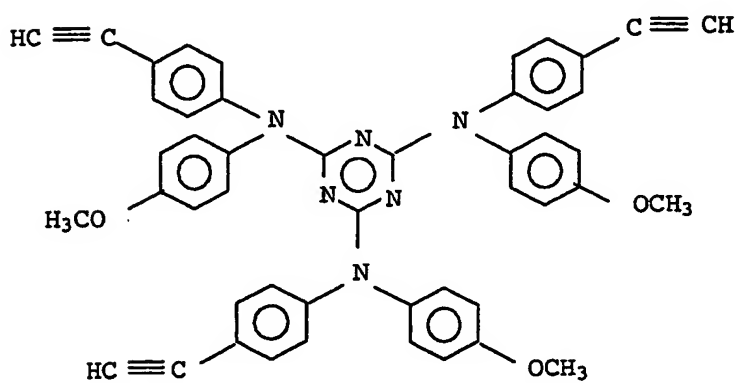
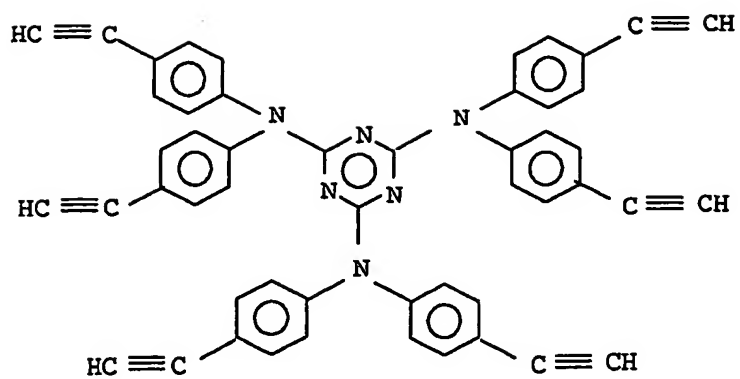


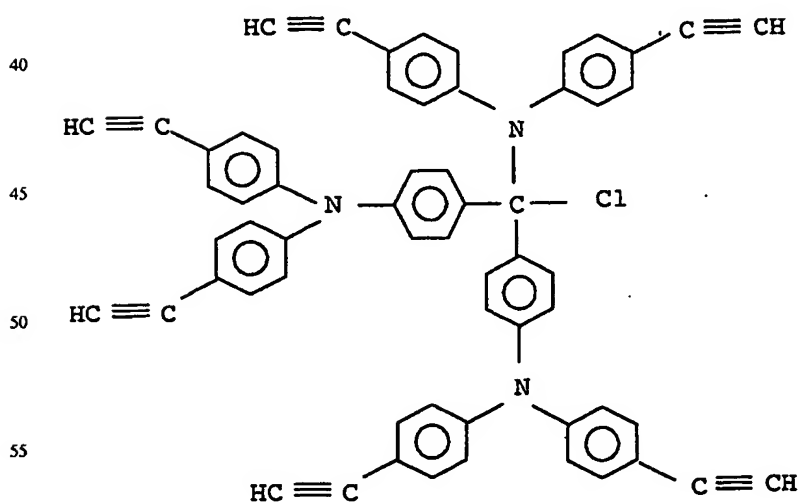
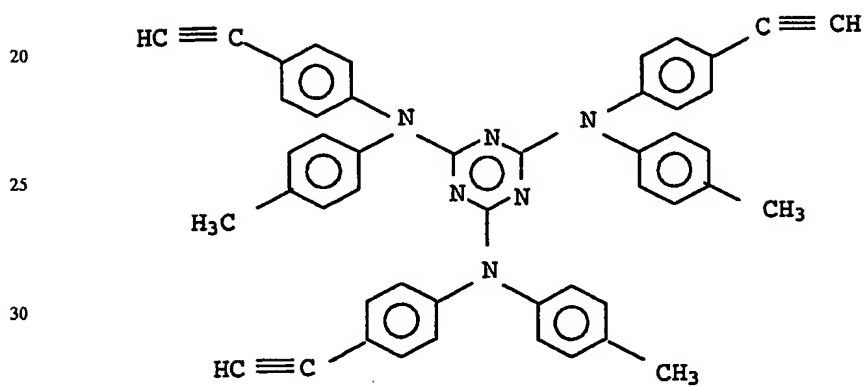
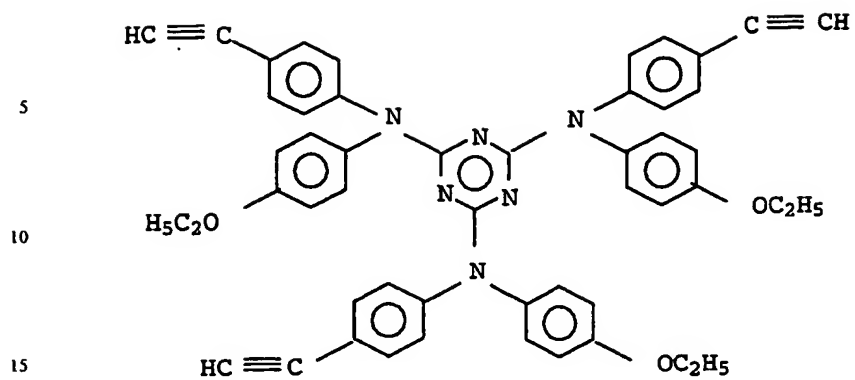
65 mit dreiwertiger Gruppe X:







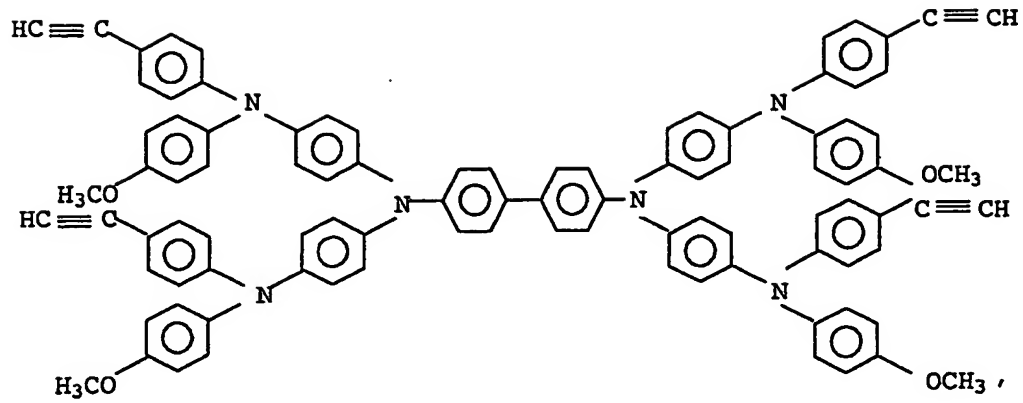




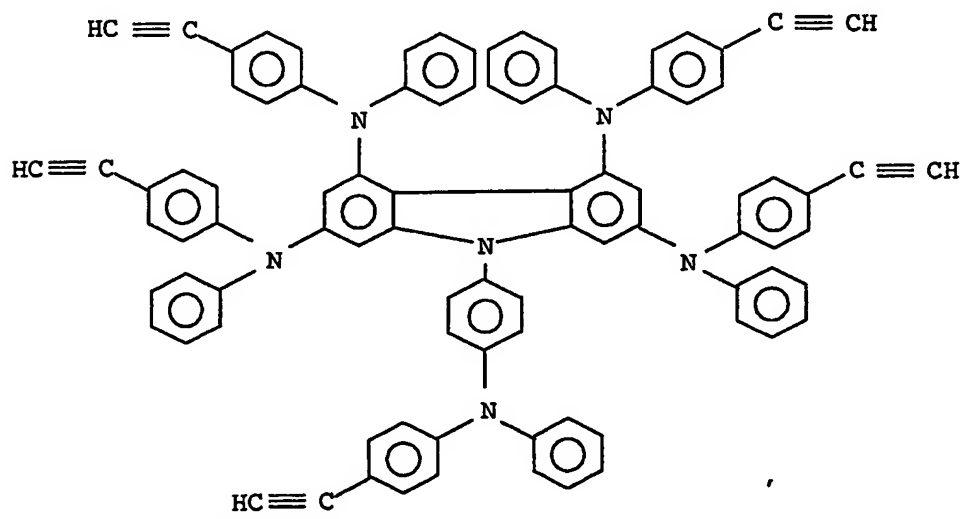
mitvierwertiger Gruppe X:

60

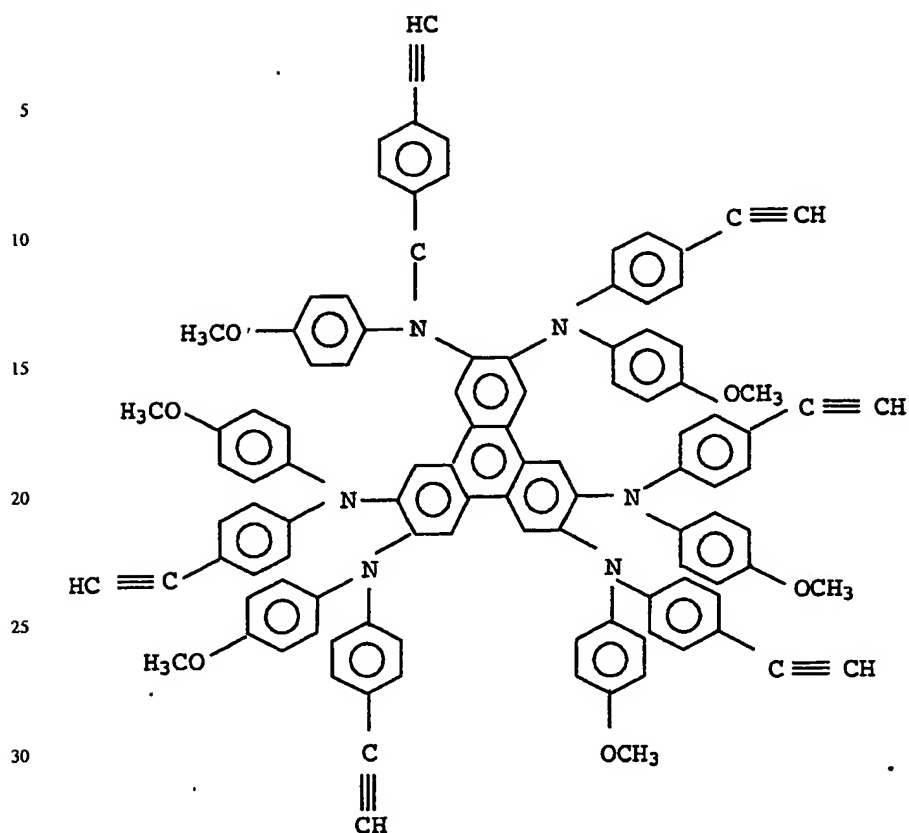
65



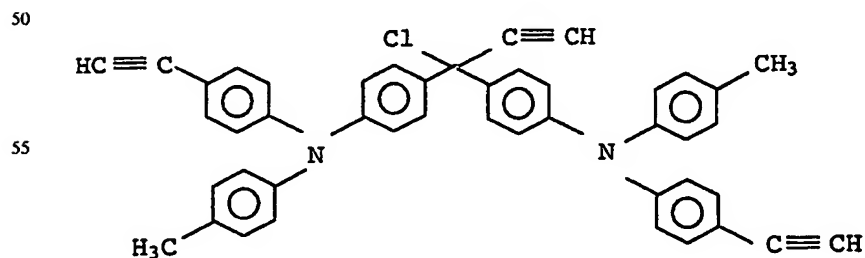
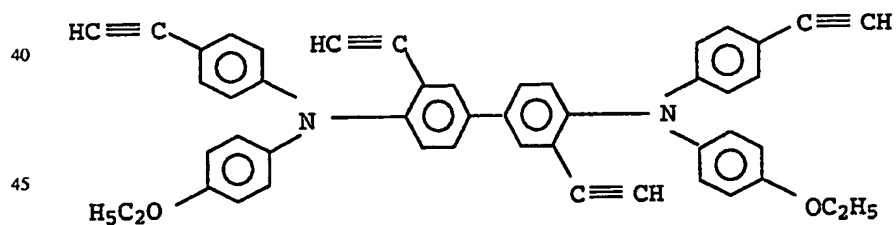
mit fünfwertiger Gruppe X

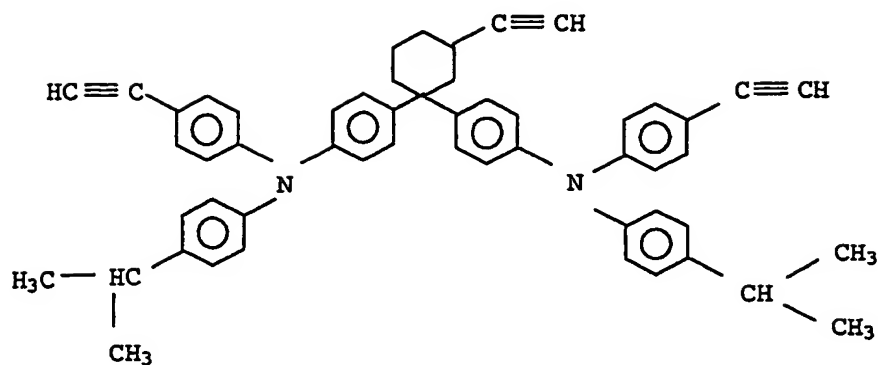


sowie mit sechswertiger Gruppe X:



35 Die m-wertige Gruppe X kann ebenfalls eine oder mehrere Ethinylgruppen  $-C\equiv CH$  besitzen, so daß beispielsweise auch die folgenden Verbindungen Verwendung finden können:





Die erfindungsgemäß mit den Verbindungen der Formel I in Mischung einzusetzenden Verbindungen der Formel II lassen sich formal ableiten aus ersteren, indem mindestens ein Ethinylrest  $-C\equiv CH$  ersetzt wird durch einen Rest der Formel III, welcher dann natürlich nicht die Bedeutung einer Gruppe  $-C\equiv CH$  haben darf. Vorzugsweise werden Verbindungen II eingesetzt, in welchen die substituierten Ethinylreste gleich sind, wobei jedoch Verbindungen mit verschiedenen Ethinylresten sowie zusätzlich noch vorliegenden  $-C\equiv CH$ -Gruppen nicht ausgeschlossen sein sollen. Bevorzugte Reste der Formel III sind dabei solche, in welchen die Variablen Z, r und  $R^1$  die Bedeutung haben:

Z eine chemische Einfachbindung oder  $-(CH_2)_r$ ,

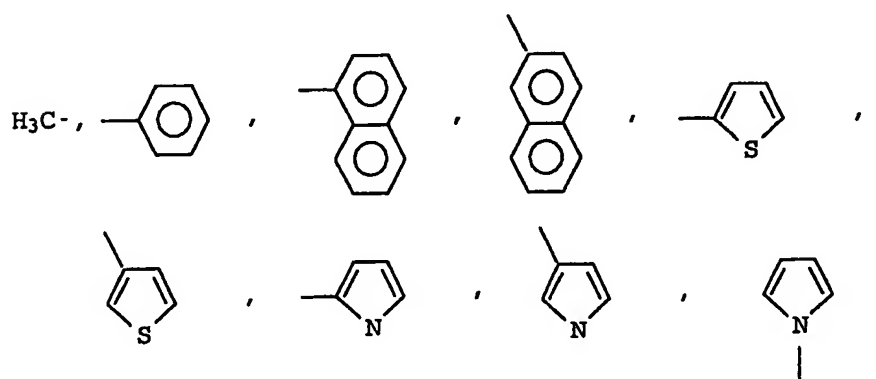
r eine ganze Zahl von 1 bis 6,

$R^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, eine homo- oder heteroaromatische Gruppe, welche benzoanelliert sein und ein bis vier Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Acyl,  $COO(C_1$ - $C_6$ -Alkyl), Oxy( $C_1$ - $C_6$ -Acyl), Halogen, OCN tragen kann.

Besonders bevorzugt sind die Reste:

$-C\equiv C-R^1$  und  $-C\equiv C-(CH_2)_r-R^1$

wobei r die Werte 1 und 2 annimmt, d. h. die Gruppen  $-CH_2-$  und  $-CH_2-CH_2-$  repräsentiert und  $R^1$  bedeutet



wobei diese Reste  $R^1$  noch ein bis vier Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Acyl, Oxy( $C_1$ - $C_6$ -Acyl),  $COO(C_1$ - $C_6$ -Alkyl), Halogen,  $COOH$ ,  $CHO$ ,  $OH$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3H$ ,  $CN$ ,  $SCN$ ,  $OCN$ ,  $NO_2$  tragen können. Bevorzugt sind hierbei die Substituenten Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Cl, Br und I.

Weiterhin bevorzugt sind Mischungen aus Verbindungen der Formeln I und II, in welchen die Gruppen  $Ar^1$ ,  $Ar^2$  oder  $Ar^3$ ,  $Ar^4$  unabhängig voneinander homoaromatische Gruppen sind und unabhängig voneinander maximal einen bis vier Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy tragen und in welchen die Variablen Z, r,  $R^1$  in Formel III die Bedeutung haben

Z eine chemische Einfachbindung oder  $-(CH_2)_r$ ,

r eine ganze Zahl von 1 bis 6,

$R^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, eine homo- oder heteroaromatische Gruppe, welche benzoanelliert sein kann und welche ein bis vier Substituenten aus der Gruppe  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Acyl,  $COO(C_1$ - $C_6$ -Alkyl), Oxy( $C_1$ - $C_6$ -Acyl), Halogen, OCN tragen kann.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Mischungen, in welchen die Verbindungen II die bereits oben genannten besonders bevorzugten Reste

$-C\equiv C-R^1$  oder  $-C\equiv C-(CH_2)_r-R^1$

aufweisen.

Als Reste  $Ar^3$  und  $Ar^4$  dienen in der Gruppierung  $Ar^3Ar^4N$ - der Verbindungen II bevorzugt solche Gruppen, die sich

formal durch den Ersatz vorhandener Ethinylreste  $-C\equiv CH$  in den bereits erwähnten und bevorzugt einzusetzenden Resten  $Ar^1$  und  $Ar^2$  der Verbindungen I durch Reste der Formel III oder die oben angesprochenen besonders bevorzugten Reste

5  $-C\equiv C-R^1$  sowie  $-C\equiv C-(CH_2)_r-R^1$

herleiten lassen. Für  $n$  gleich 1 umfaßt, wie ebenfalls bereits angesprochen, die einwertige Gruppe Y dieselbe Auswahl, wie die von  $Ar^3$  und  $Ar^4$ . Beispiele für solche Verbindungen sind:

10

15

20

25

30

35

40

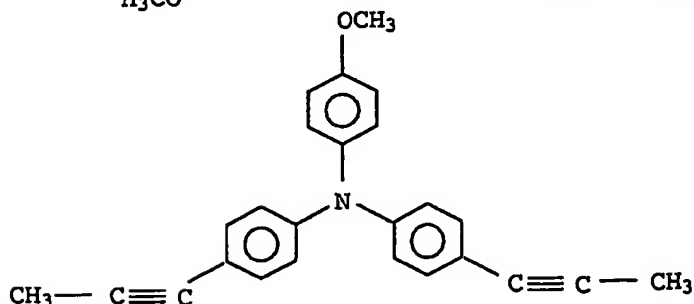
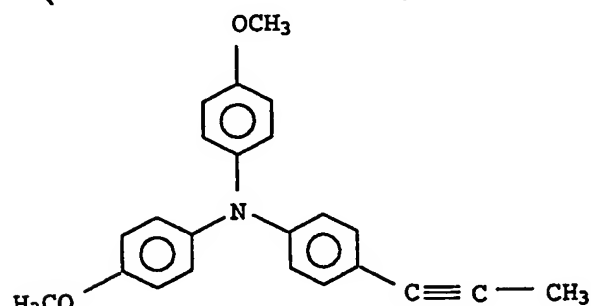
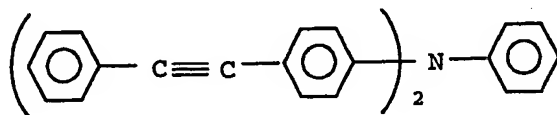
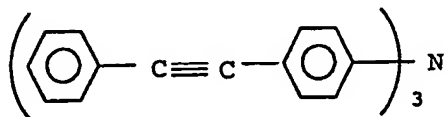
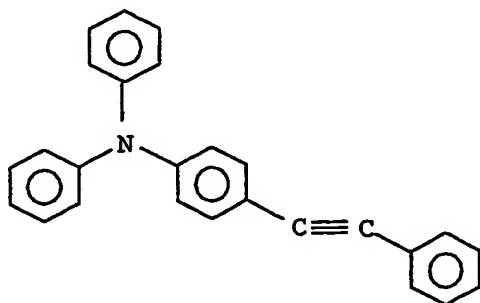
45

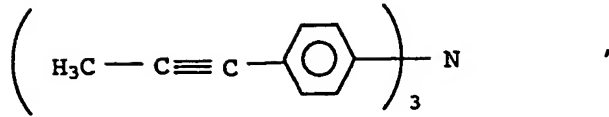
50

55

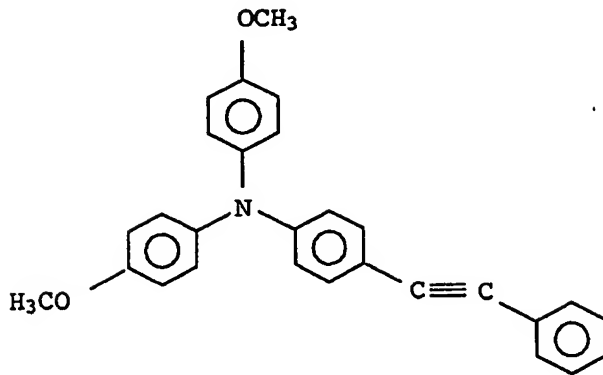
60

65





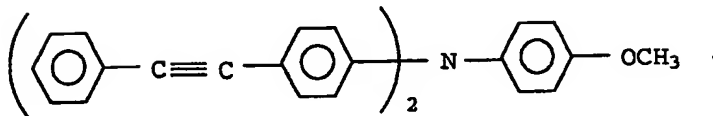
5



10

15

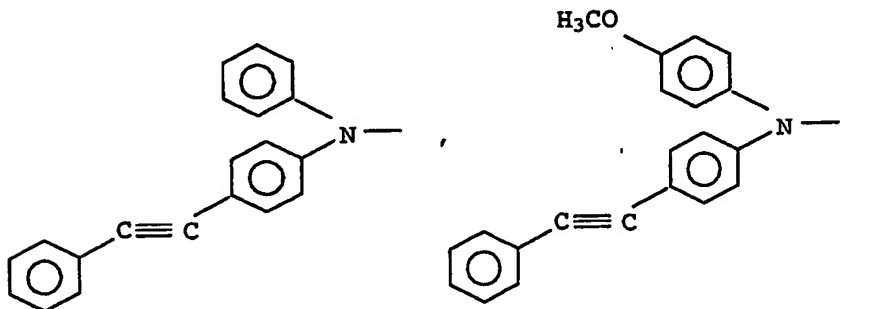
20



25

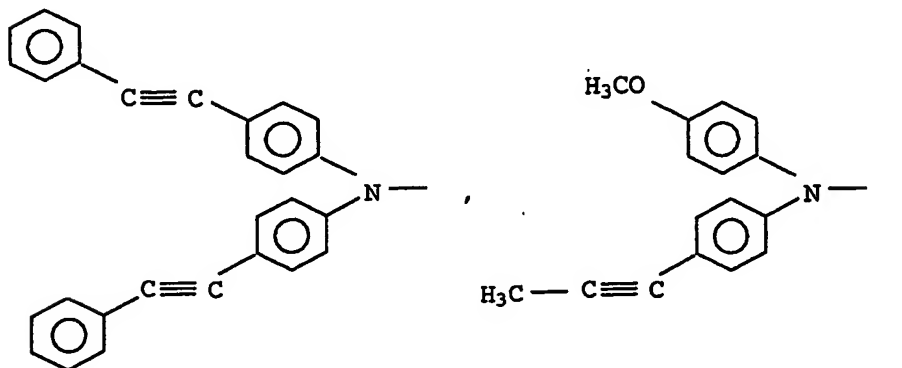
Weiter werden mit Gruppen Y, welche zwei- bis sechswertig sind, bevorzugt identische Gruppierungen  $\text{Ar}^3\text{Ar}^4\text{N}$ - verknüpft, wobei als Beispiele bevorzugter Gruppierungen aufgeführt seien:

30



35

40



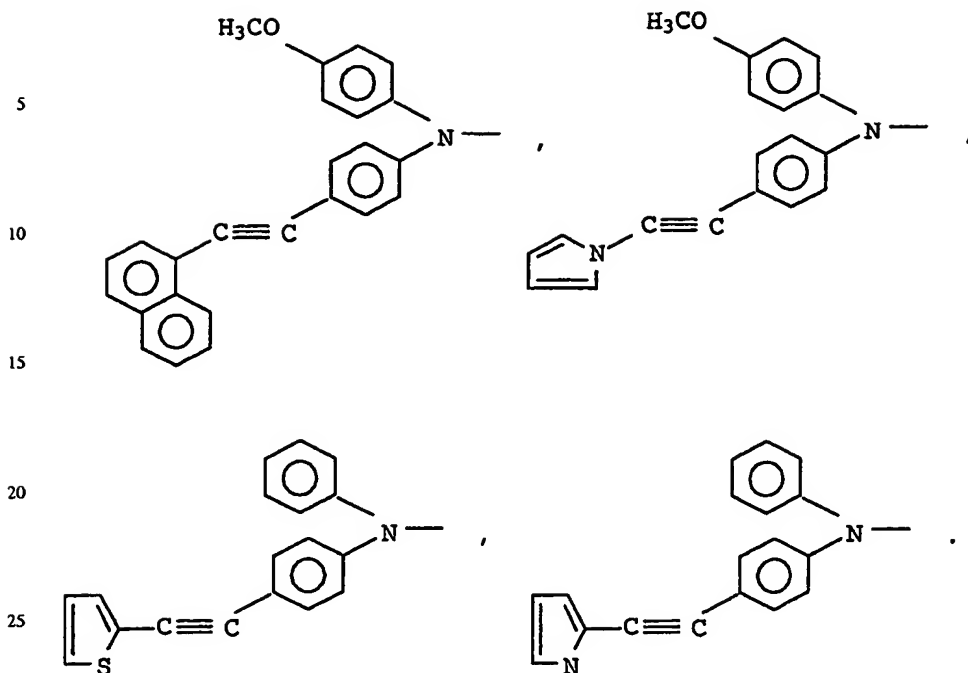
45

50

55

60

65



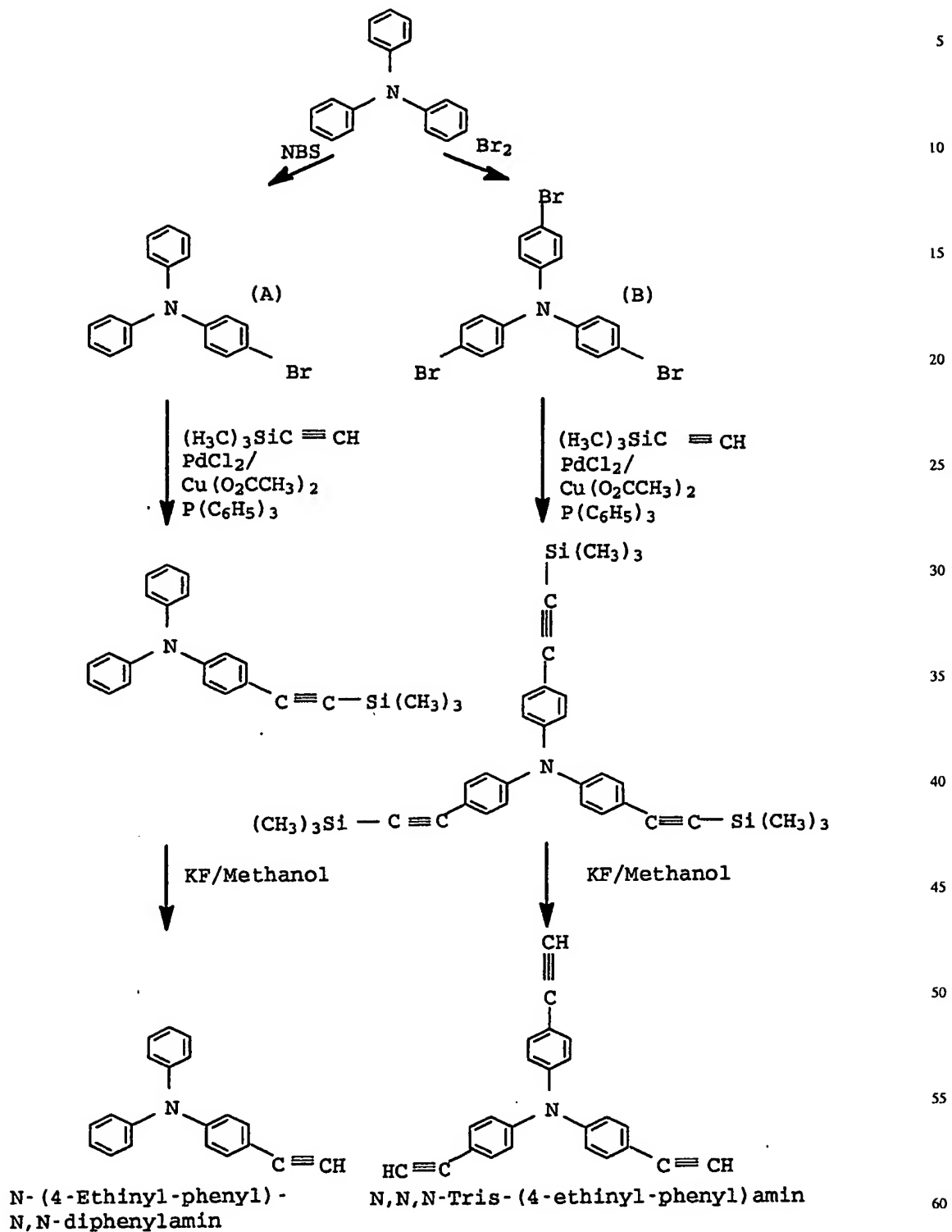
Beispiele für Verbindungen II mit identischen, substituierten Ethinylgruppen lassen sich aus den bereits weiter oben angeführten Beispielen für Verbindungen I leicht durch formalen Austausch der Ethinylgruppen  $-C\equiv CH$  durch identische Gruppen der Formel III oder besonders bevorzugte Gruppen  $-C\equiv C-R^1$  oder  $-C\equiv C-(CH_2)_r-R^1$  herleiten. Weitere Verbindungen II ergeben sich durch Verknüpfung der mehrbindigen Gruppe Y mit (vorzugsweise identischen) Gruppierungen  $Ar^3Ar^4N-$ , welche exemplarisch oben aufgeführt sind, und erschließen sich dem Fachmann ohne größere Probleme.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen I erfolgt bevorzugt aus den gegebenenfalls substituierten Triarylaminen durch Bromierung mittels Einwirkung von Brom oder N-Brom-succinimid (NBS), anschließende Substitution des Broms in vorteilhafter Weise durch eine einseitig geschützte Acetylenverbindung, z. B.  $HC\equiv C-Si(CH_3)_3$  und Austausch der Schutzgruppe gegen Wasserstoff. Im Falle der Schutzgruppe  $-Si(CH_3)_3$  wird dies vorzugsweise mit KF in Methanol bewerkstelligt. Der nucleophile Austausch des Broms erfolgt dabei vorzugsweise unter Palladium-, Kupfer-, Palladium/Kupfer- oder Nickel-Katalyse bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels wie  $P(C_2H_5)_3$ . Auf diese Weise läßt sich die Disubstitution des Acetylens verhindern.

Das nachfolgende Schema 1 verdeutlicht diese Reaktionsfolge exemplarisch für das Triphenylamin:



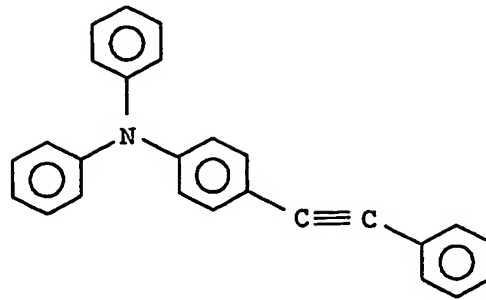
Schema 1



Werden anstelle der  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ -Einheit zusätzlich oder sogar ausschließlich substituierte Reste  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Z}-\text{R}^1$  eingesetzt, so erschließt sich ein Weg zu den in Mischung mit den Verbindungen I einzusetzenden Verbindungen II. Auf diese Weise erhält man z. B. aus dem monobromierten bzw. dreifachbromierten Triphenylamin (A) oder (B) des Schemas 1 mit Phenylacetylen die einfach- oder dreifachsubstituierte Verbindung

5

10



15

N-(4-(2-Phenyl-ethynyl-)phenyl)-N,N-diphenylamin

oder

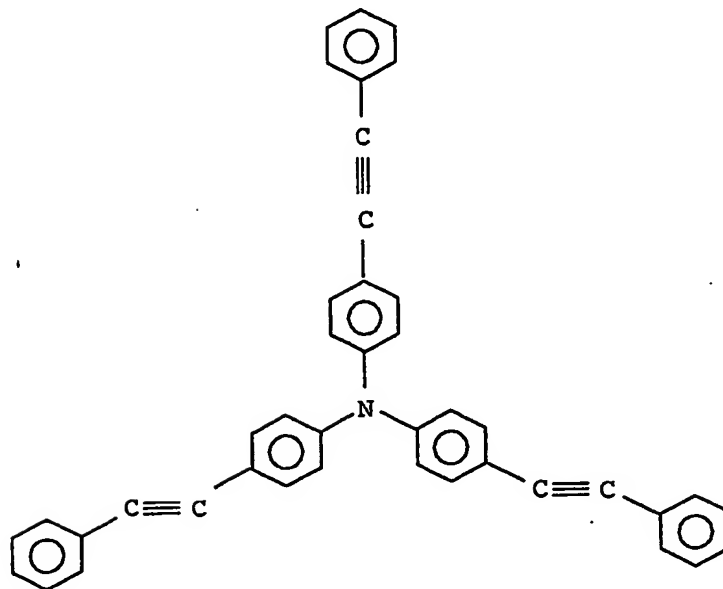
20

25

30

35

40



45

N,N,N-Tris(4-(2-Phenyl-ethynyl-)phenyl)-amin (TPPA)

50

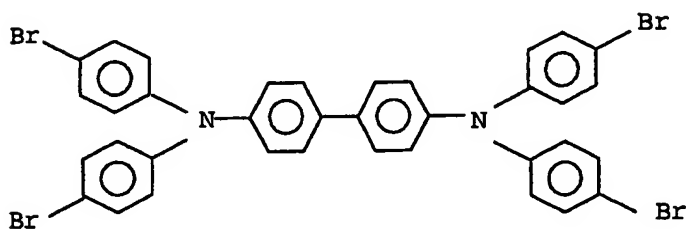
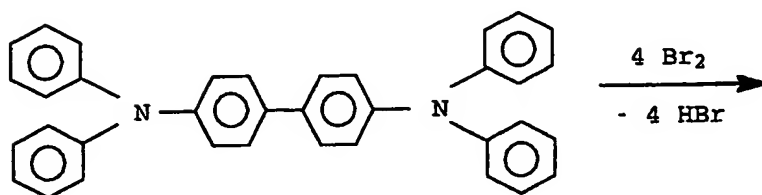
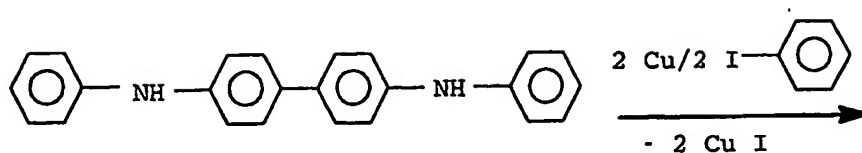
55

60

65

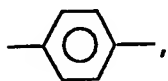
Es läßt sich auch ein dimeres Produkt der Verbindung (B) aus Schema 1 herstellen (Schema 2a).

Schema 2a



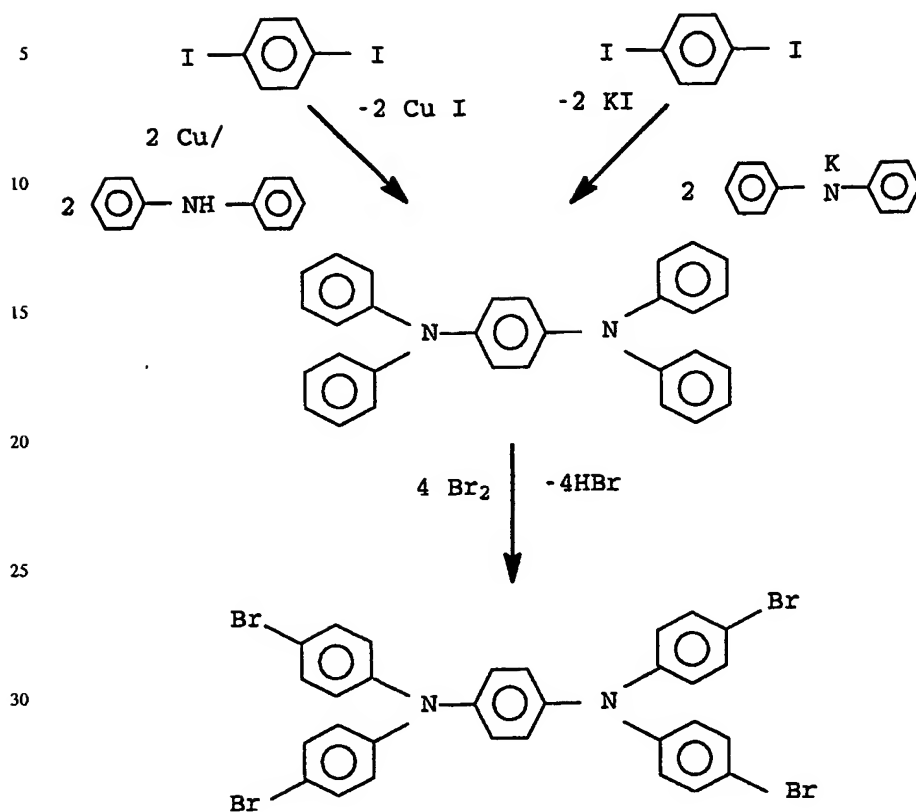
Die Umsetzung der bromierten Verbindung mit dem erwähnten  $\text{-C}\equiv\text{CH}$ -Baustein b oder einem monosubstituierten Acetylen  $\text{H-C}\equiv\text{C-Z-R}^1$  liefert die entsprechenden Vertreter der Verbindungen I oder II.

Weitere Synthesewege für Verbindungen mit einer Phenylenbrücke, hier bestehen die zweiwertigen Reste X oder Y aus der Gruppe



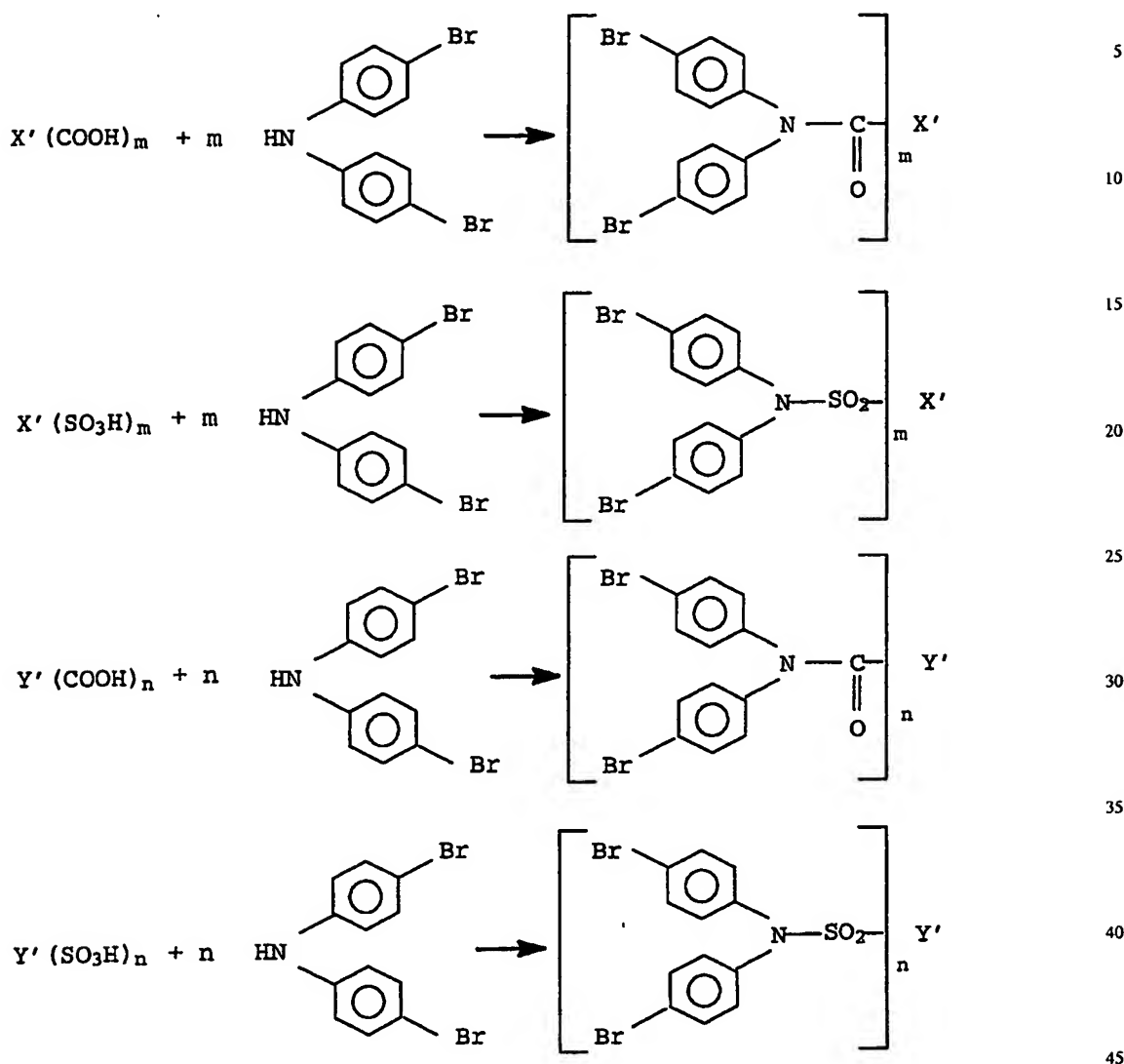
zeigt Schema 2b.

Schema 2b



Die Umsetzung der bromierten Verbindung mit dem erwähnten  $-C\equiv CH$ -Baustein oder einem monosubstituierten Acetylen  $H-C\equiv C-Z-R^1$  liefert wiederum die gewünschten Vertreter der Verbindungen I oder II.

Zur Synthese der Verbindungen I und II können neben den bereits erwähnten Reaktionen als Syntheseschritte auch dem Fachmann geläufige Umsetzungen zu Carbon- oder Sulfonsäureamiden Verwendung finden. So lassen sich beispielsweise (mehrfache) Carbon- oder Sulfonsäuren der mehrwertigen Gruppen X oder Y, im folgenden Schema 3 als  $X'(COOH)_n$ ,  $X'(SO_3H)_n$ ,  $Y'(COOH)_m$  und  $Y'(SO_3H)_m$  bezeichnet, mit den bromierten Diphenylaminen unter azeotroper Destillation mittels eines Schleppmittels wie z. B. Toluol oder Xylol, und gegebenenfalls unter Anwesenheit katalytischer Spuren einer starken Säure zu den Säureamiden umsetzen:



Die weitere Umsetzung der Bromverbindungen mit den (substituierten) Acetylenbausteinen erfolgt in der bereits beschriebenen Weise.

Als wasserbindendes Agens bei der Säureamidbildung kann vorteilhaft auch Dicyclohexylcarbodiimid eingesetzt werden.

Im Falle von reaktionsträgen Säuren und/oder Diphenylaminen empfiehlt sich die Verwendung reaktiverer Säurederivate wie z. B. der Säurehalogenide, vorzugsweise der Säurechloride, sowie der Einsatz von Hilfsbasen, wie etwa den tertiären Aminen Trimethyl-, Triethylamin sowie Dimethylcyclohexylamin. Die Reaktionen werden dann bevorzugt in inerten Suspensions- oder Lösungsmitteln, wie Toluol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Methylenchlorid oder auch den reinen Hilfsbasen durchgeführt. Die im speziellen Fall geeigneten Bedingungen sowie zu verwendende Hilfsbase oder einzusetzendes Suspensions- oder Lösungsmittel lassen sich vom Fachmann mit wenigen Vorversuchen ermitteln oder sind ihm bekannt.

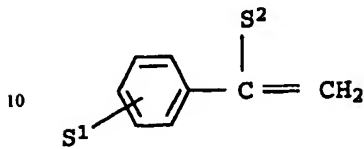
Selbstverständlich lassen sich außer den erwähnten bromierten Triarylamin-Edukten auch solche einsetzen, welche noch weitere Substituenten besitzen, die bei den folgenden Umsetzungen zu den ethinylierten Produkten unverändert erhalten bleiben und damit entsprechend substituierte Zielverbindungen liefern.

Erfindungsgemäß lassen sich Zusammensetzungen einsetzen, welche als Bestandteile enthalten

- mindestens eine Verbindung der Formel I oder eine Mischung aus je mindestens einer Verbindung der Formel I und der Formel II,
- weitere Monomere, welche thermisch mit den Verbindungen oder Mischungen aus a) copolymerisiert werden können sowie ggf. weitere Zusätze.

Bevorzugte und besonders bevorzugte Zusammensetzungen werden durch Verwendung der bevorzugten oder besonders bevorzugten Verbindungen I und II erhalten. Als Monomere können dabei eingesetzt werden monoethylenisch ungesättigte Verbindungen beispielsweise:

vinylaromatische Monomere, wie Styrol oder Styrolerivate der allgemeinen Formel

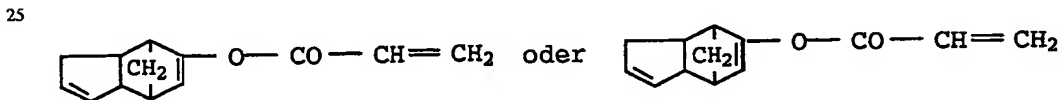


in der S<sup>1</sup> und S<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl stehen;

Acrylnitril, Methacrylnitril, Cyanacrylnitril;

C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylester der Acrylsäure, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, i-Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, sec-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure sowie Cyanacrylsäure; weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und -methacrylat.

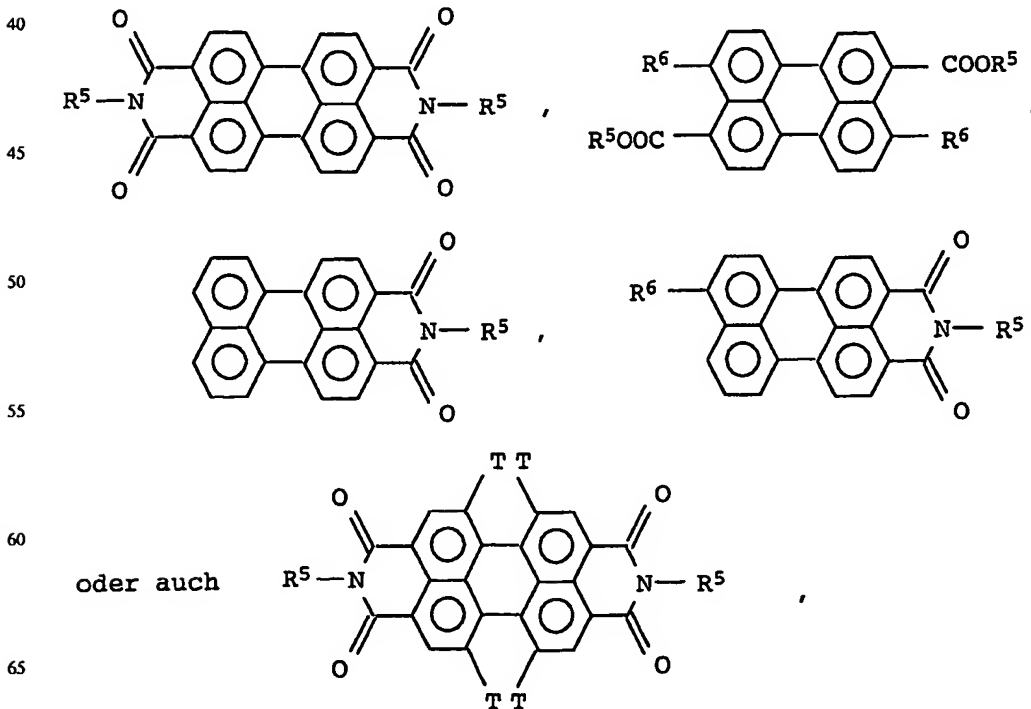
Als vernetzende Monomere kann man einsetzen bi- oder polyfunktionelle Verbindungen mit mindestens 2 olefinischen Doppelbindungen, beispielsweise Butadien und Isopren, Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglykols und des Butan-1,4-diols, Diester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit den genannten bifunktionellen Alkoholen, 1,4-Divinylbenzol, Triallylcyanurat, Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols der nachstehenden Formel



bekannt unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat, sowie die Allylester der Acrylsäure, der Methacrylsäure und der Cyanacrylsäure.

Als weitere Zusätze können den Zusammensetzungen Farbstoffe (hierunter sollen auch Fluoreszenzfarbstoffe verstanden sein) beigegeben werden. Erwähnt werden geeignete Substanzen, die erfindungsgemäß auch Verwendung finden können, z. B. in der Schrift EP-A 0 637 899. Weiterhin können eingesetzt werden Perylenderivate, Styrylverbindungen, Metallkomplexe, Farbstoffe der Marke Indanthren® (BASF Aktiengesellschaft), Triarylmethanfarbstoffe, Azo-, Bisazo- und Trisazofarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe und Chinacridonfarbstoffe.

Beispiele für Perylenfarbstoffe sind:

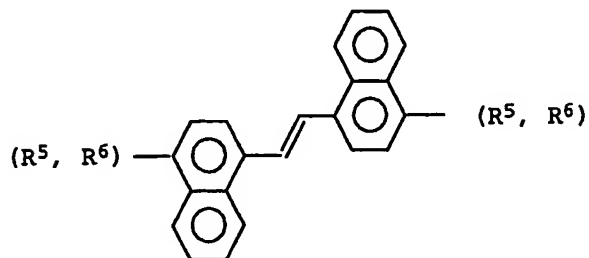


$R^5$  Wasserstoff, Alkyl, Aryl und substituiertes Aryl; beispielsweise lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_6$ -Alkylreste (Beispiele hierfür wurden bereits weiter oben aufgeführt), Phenyl oder Naphthyl, 2,6-Di-sec.-butylphenyl, 2,6-Di-tert.-butylphenyl, 2,6-Di-isopropylphenyl,

$R^6$  H, CN, Cl, F, Br,  $-COOR^5$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2R^5$ ,  $-NR^5-CO(C_1-C_6\text{-Alkyl})$ ,  $-OR^5$ ,  $-SR^5$ ,

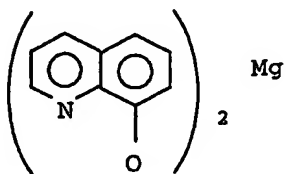
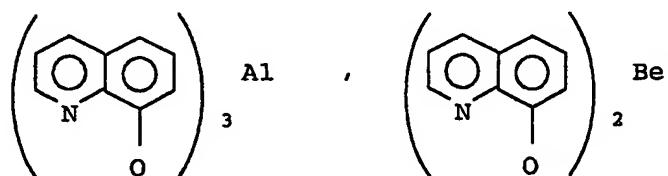
T H, Cl, Phenoxy, wobei vorzugsweise entweder die vierfach Cl- oder phenoxy-substituierten oder auch die mit Cl und Phenoxy gemischt substituierten Verbindungen eingesetzt werden.

Beispiele für Styrylverbindungen sind:

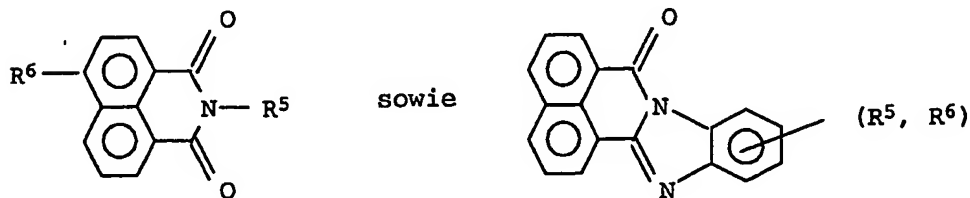


wobei die Reste  $R^5$  und  $R^6$  die obige Bedeutung haben und bevorzugt gleich sind.

Beispiele für Metallkomplexe, insbesondere solche des 8-Hydroxychinolins, sind:

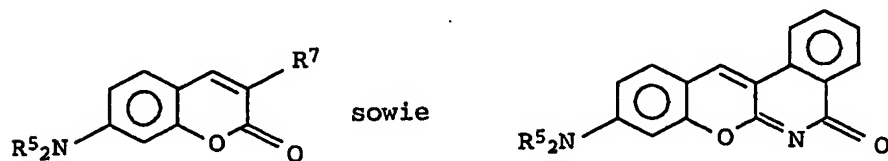


Beispiele für Naphthalimide sind Verbindungen mit den Strukturen

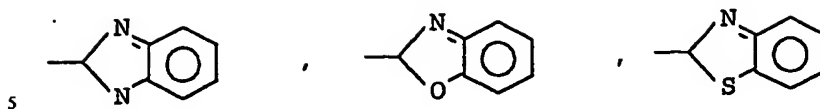


wobei  $R^5$  und  $R^6$  die Bedeutung wie vorher besitzen.

Beispiele für Coumarinderivate sind Verbindungen mit den Strukturen



wobei  $R^5$  die Bedeutung wie vorher besitzt und  $R^7$



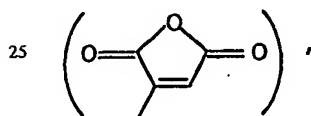
sein kann.

Beispiele für Indanthren® Farbstoffe (BASF Aktiengesellschaft) sind dem Fachmann aus der Literatur (z. B. Römpp Chemie-Lexikon, Band 3 (H-L), 9. Aufl. 1990, S. 1960–1962) bekannt.

- 10 Beispiele für Triarylmethanfarbstoffe (1),  
Azo-, Bisazo- und Trisazofarbstoffe (2),  
Cyaninfarbstoffe (3),  
Merocyaninfarbstoffe (4),  
Phthalocyaninfarbstoffe (5),  
15 Chinacridonfarbstoffe (6)

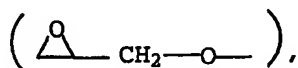
sind dem Fachmann ebenfalls aus der Literatur bekannt (z. B. 1: Römpp Chemie-Lexikon, Band 6 (T-Z), 9. Auflage, 1992, S. 4696–4697; 2: Kirk-Othmer, Enc. Chem. Technol., Third Ed., Vol. 3, S. 387–433; 3: dto, Vol. 7, S. 335–358; 4: dto, Vol. 18, S. 848–874; 5: dto, Vol. 17, S. 777–787; 6: dto, Vol. 17, S. 857–859).

- 20 Die genannten Farbstoffe können dabei mit einer oder mehreren Gruppen versehen sein, welche eine bessere Fixierung gewährleisten, wenn eine Polymerisation der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt. Als solche Gruppen können z. B. fungieren Maleat



Vinyl, Allyl, Glycidyl

30



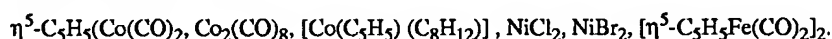
35

Isocyanat, Ethinyl (z. B. auch die Gruppen der Formel III, welche bereits exemplarisch weiter oben aufgeführt wurden), Acrylat, Methacrylat oder auch Cyanacrylat.

Selbstverständlich lassen sich die genannten Farbstoffe auch mit den Verbindungen I alleine oder in deren Mischung mit Verbindungen II einsetzen.

- 40 Als weitere Zusätze können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowie die Mischungen der Verbindungen I alleine aber auch deren Mischungen mit Verbindungen II Metallsalze sowie metallorganischen Verbindungen enthalten, welche typischerweise für die Cyclisierung von (substituierten) Acetylenen Verwendung finden und dem Fachmann aus der Literatur (z. B. Cotton-Wilkinson, Anorg. Chemie, 4. Aufl., 1982, S. 1173–1179) bekannt sind. Beispiele solcher Metallverbindungen sind etwa:

45



- 50 Diese Metallverbindungen werden dabei lediglich in kleinen Mengen zugegeben, vorzugsweise unter 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung oder Mischung, und können einerseits zur Erniedrigung oder gezielten Einstellung der Vernetzungstemperaturen dienen sowie andererseits durch die Begünstigung der Ausbildung ungesättigter, cyclischer Strukturelemente innerhalb des Polymerisats Einfluß auf die Leitfähigkeiten der erzeugten Filme oder Schichten nehmen.

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt den 5 Bestandteil a) (die Verbindungen I oder die Mischungen aus diesen Verbindungen mit Verbindungen II) in einem Anteil von 30 bis 95 Gew.-% sowie den Bestandteil b) in einem Anteil von 5 bis 70 Gew.-% an der Gesamtzusammensetzung.

Besonders bevorzugte Anteile für Bestandteil a) oder b) sind 70 bis 95 Gew.-% oder 5 bis 30 Gew.-%.

- Liegt bei Bestandteil a) eine Mischung der Verbindungen I und II vor, so werden erstere bevorzugt in einem Anteil von mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, letztere in einem Anteil von weniger als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Bestandteilen a), eingesetzt.

- 60 Der Anteil der gegebenenfalls zuzugebenden weiteren Zusätze hängt von der Verwendung der Zusammensetzungen ab. Zur Herstellung von nichtlinear-optischen (NLO) oder photorefraktiven Materialien können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen 1 ppm bis 50 Gew.-% an weiteren Zusätzen – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung – enthalten. Diese Zusätze sind vorzugsweise die bereits oben erwähnten Farbstoffe oder Mischungen daraus. Für Anwendungen im Kopierbereich (Laserdrucker, Kopiergeräte), im Gebiet der Photovoltaik oder der Displaytechnik liegen die Mengen der Zusätze, vorzugsweise wiederum die bereits erwähnten Farbstoffe oder Mischungen daraus, bei 1 ppm bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 10 ppm bis 1 Gew.-% wiederum bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

- 65 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aber auch die erfindungsgemäßen Verbindungen I sowie deren Mischungen mit Verbindungen II lassen sich, gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, auf das durch die



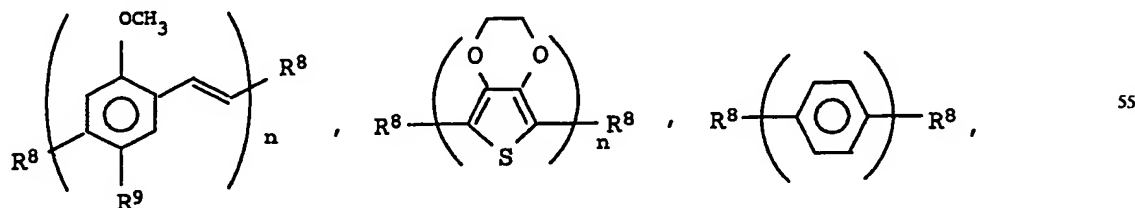
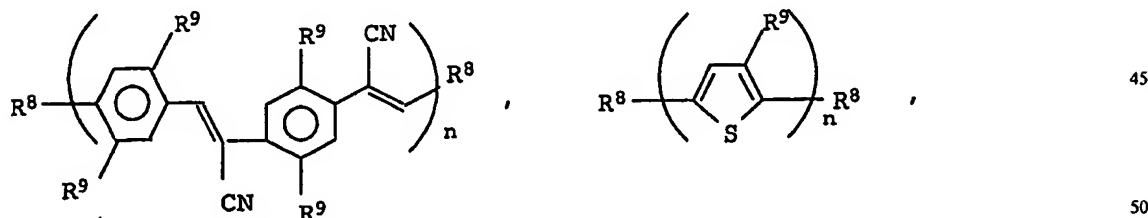
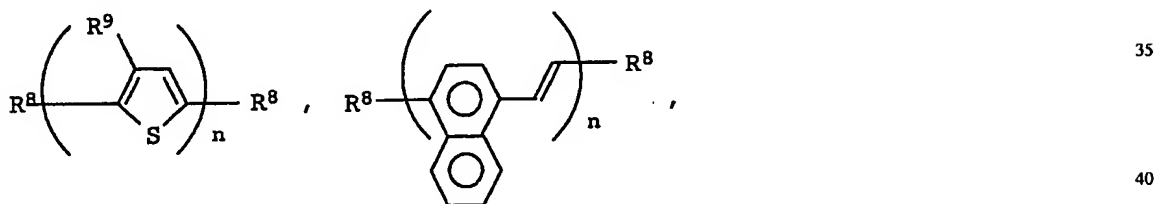
Problemstellung definierte Substrat (z. B. Glas im Falle des Einsatzes in der Displaytechnik oder Photovoltaik, Metall im Falle der Anwendung in Kopiergeräten, thermostabile Kunststoffe im Falle der Verwendung zur elektrostatischen Abschirmung) in herkömmlicher Weise (Aufdampfen, Gießen, Spin-Coating, Rakeln etc.) aufbringen und durch Erhitzen zu polymeren Filmen vernetzen. Da je nach enthaltenen Komponenten dieser Zusammensetzungen oder Mischungen verschiedene Temperaturen nötig sein können, wird man zuerst Voruntersuchungen anstellen. Sehr geeignet sind hierzu auch thermische Analysenmethoden wie die Differential-Scanning-Calorimetry (DSC). Hierdurch ist dem Fachmann eine schnelle Bestimmung der optimalen Vernetzungs- oder Polymerisationsbedingungen ohne größeren zeitlichen Aufwand möglich.

Eine Induzierung der Vernetzung ist nicht nur rein thermisch, sondern auch z. B. laserinduziert möglich, wenn entsprechende Chromophore in den Zusammensetzungen oder Mischungen vorhanden sind, welche das Laserlicht in Wärmeenergie umwandeln können. Letztere Vorgehensweise ermöglicht es insbesondere auch, sehr feine Strukturen mittels Laserlicht zu "zeichnen" und die nicht belichteten, unvernetzten Stellen wieder herauszulösen. Dies gestattet die Herstellung kleinster, ladungstransportierender Strukturen. Die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder Mischungen hergestellten polymeren Filme oder Schichten zeichnen sich durch eine hohe Kratzfestigkeit sowie hervorragende Beständigkeit gegen verschiedenste Lösungsmittel aus, so daß auch eine Übersichtung ohne störende Auflösungsvorgänge oder (Inter-)Diffusionsprozesse problemlos möglich ist.

Die mit den oben genannten Farbstoffen versetzten Zusammensetzungen oder Mischungen können, gegebenenfalls unter Zugabe weiterer Zusätze, wie den ebenfalls genannten Metallverbindungen, in der Herstellung von photorefraktiven Materialien Verwendung finden. Hierbei kann bei angelegtem elektrischen Feld eine Polung der NLO-Chromophore durchgeführt und deren asymmetrische Orientierung dann durch thermische Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder Mischungen im polymeren Netzwerk fixiert werden.

Weiter kann man diese Zusammensetzungen oder Mischungen, vorzugsweise ohne Zusatz von Farbstoffen, in elektrooptischen Anzeigeelementen zur Herstellung von ladungstransportierenden Schichten einsetzen. Nach thermischer Vernetzung lassen sich diese Filme oder Schichten mit Folgeschichten belegen. Da die ersteren Filme oder Schichten chemisch wie physikalisch ausgesprochen beständig sind, finden bei diesen weiteren Beschichtungen keine störenden Prozesse wie (Inter-)Diffusion, Quellung oder Auflösung statt. Die Folgeschichten können wiederum durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder Mischungen gebildet werden, wobei dann Zusätze wie die erwähnten Farbstoffe und/oder auch Metallsalze zugegen sein können.

Weiterhin können als Folgegeschichte aber auch die reinen Farbstoffe, wie die ebenfalls bereits angeführten 8-Hydroxy-  
chinolin-Komplexe des Al oder Mg, oder andere photolumineszierende Materialien Verwendung finden. Geeignet sind 30  
hierbei Oligomere oder Polymere der Strukturen:



wobei bedeuten

R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> unabhängig voneinander H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy wie oben ausgeführt  
n eine ganze Zahl von 5 bis 100.

Weitere leitfähige Oligomere oder Polymere auf Basis kondensierter aromatischer Systeme, welche hier ebenfalls eingesetzt werden können, sind in der Literatur beschrieben (Scherf, Müllen, Makromol. Chem., Rapid Comm. 12, S. 489, (1991)).

Die Folgeschichten aus diesen genannten oligo- oder polymeren Materialien lassen sich, abhängig u. a. vom Polymerisationsgrad, entweder durch Aufdampfen oder in Form einer Lösung mit anschließender Entfernung des Lösungsmittels

tels auf die Grundschrift aufbringen. Weiter ist es möglich, die Oligomeren oder Polymeren ausgehend von geeigneten Monomeren auf die Grundschrift aufzupolymerisieren.

Es lassen sich darüber hinaus auch komplexere Schichtabfolgen realisieren. Hierbei können Schichten, welche aus gleichen oder unterschiedlichen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder Mischung hergestellt wurden, mit oben genannten Schichten aus oligomeren oder polymeren Materialien, weiteren leitfähigen Schichten aus beispielsweise Aluminium, Antimon-Zinn-, oder Indium-Zinn-Oxid (ITO), sowie aus den oben genannten Farbstoffen abwechseln, wobei für elektrooptische Anwendung die Grund- sowie Deckschicht in der Regel aus einem leitenden Material aufgebaut ist.

Da nach der thermischen Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder Mischungen, wie bereits erwähnt, sehr widerstandsfähige Schichten erhalten werden, lassen sich hiermit generell Oberflächen, welche unter den Vernetzungsbedingungen stabil sind, gegen mechanische (Kratzen) und chemische Einflüsse schützen. Weiter kann man diese Beschichtungen mittels der erwähnten Farbstoffe – evtl. auch im Hinblick auf dekorative Verwendungen – einfärben oder aufgrund ihrer ladungstransportierenden Eigenschaften, welche durch Dotierung in weiten Grenzen noch variiert werden können, in Trommeln für Photokopierer oder Laserdrucker einsetzen. Anwendungen im Bereich der Photovoltaik sind ebenfalls möglich. Hier läßt sich, in Umkehrung der Anwendung in elektrolumineszierenden Anordnungen, aus Licht elektrische Energie gewinnen.

#### Beispiele

Die FTIR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der synthetisierten Produkte sowie Zwischenprodukte wurden aufgenommen mit Geräten der Firmen

FTIR-Spektroskopie: BIO-RAD Digilab FTS-40 (FTIR); die Daten wurden als Transmissionsspektren erhalten

$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie: BRUKER AC 250 (250 MHz)

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie: BRUKER AC 250 (62,5 MHz).

Das thermische Verhalten wurde mittels DSC bestimmt mit einem Gerät vom Typ NETZSCH DSC 200.

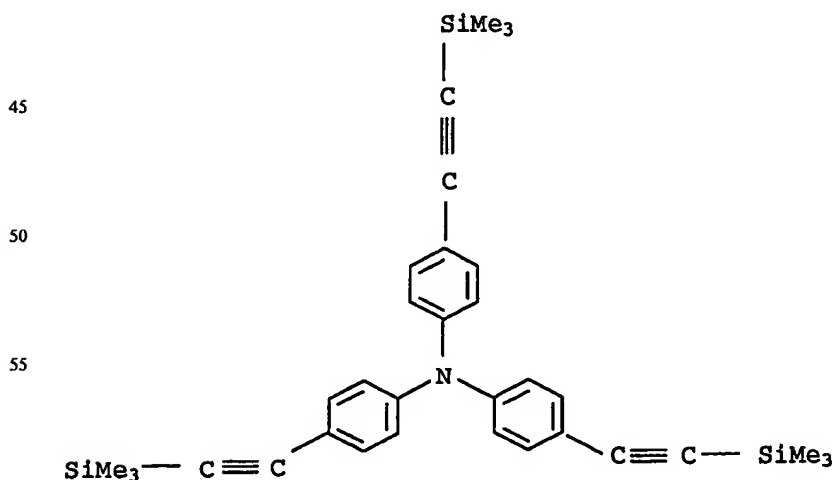
#### Beispiel 1

##### a) Synthese von Tris-[4-(trimethylsilyl)ethynylphenyl]amin

4,82 g (10 mmol) Tris-(4-Bromphenyl)amin, 0,4 g Triphenylphosphin und 55 ml Diisopropylamin wurden 20 min unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 60 mg Palladium(II)chlorid und 30 mg Kupfer(II)acetathydrat wurden tropfenweise 11,3 ml (80 mmol) Trimethylsilylacetylen über ein Septum zugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend 5 h unter Rückfluß bei leichtem Stickstoffstrom gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert, der Rückstand gründlich mit Toluol gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Nach der Reinigung über Säulenchromatographie (Silicagel; Elutionsmittel: Hexan/Toluol 6 : 1) wurden 4,83 g (90,4% Ausbeute) gelbbraunes Pulver erhalten.

#### Charakterisierung

40



60

Schm.: 170-173°C

IR (Film) : 2957; 2897; 2157; 1596; 1505; 1495; 1409; 1320; 1271; 1249; 1228; 1178; 1115; 1012; 867; 844; 837; 759; 726; 698; 650; 636  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0,2 (s; 27H,  $\text{SiMe}_3$ ); 6,95 (d; 6H, Aromat); 7,35 (d; 6H, Aromat) ppm

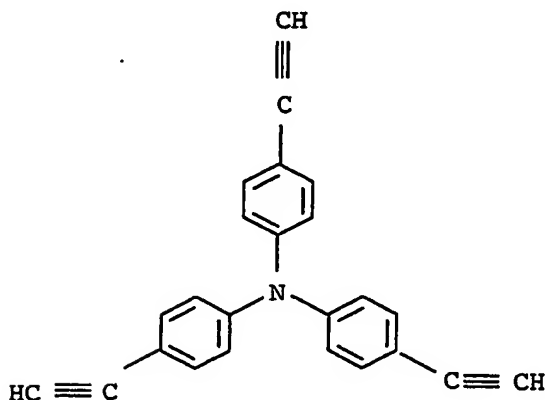
65

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0; 93; 9; 104,9; 117,8; 123,8; 133,2; 146,8 ppm

## b) Synthese von Tris-(4-ethinyl-phenyl)amin [TEPA]

4 g (7,48 mm) Tris-[4-(trimethylsilyl)ethinylphenyl]amin und 2,6 g Kaliumfluorid wurden in eine Mischung von 50 ml Methanol und 25 ml THF gegeben und 2 h bei 50°C gerührt. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Ether aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Ether wurde abgezogen und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert. Es wurden 1,4 g (59%) Tris(4-ethinyl-phenyl)amin als gelbes Pulver erhalten.

## Charakterisierung



Schmp.: 110–112°C

IR(Film): 3277; 3267; 3036; 2102; 1598; 1498; 1319; 1288; 1272; 1176; 1111; 837; 761; 724; 675; 663; 640; 559; 540; 517; 429 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3,0 (s; 1H, Acetylenproton); 6,95 (d; 2H, Aromat); 7,35 (d; 2H, Aromat) ppm

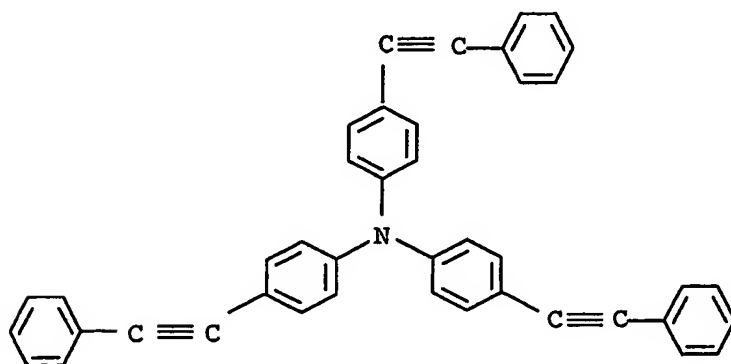
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 77,0; 83,3; 116,7; 123,8; 133,2; 146,9 ppm

## Beispiel 2

## Synthese von N,N,N-Tris-(4-(2-Phenyl-ethinyl)-phenyl)-amin [TPPA]

4,82 g (10 mmol) Tris-(4-bromphenyl)-amin wurden mit 0,4 g Triphenylphosphin in 60 ml Diisopropylamin 30 min unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 60 mg PdCl<sub>2</sub> und 30 mg Kupfer(II)acetathydrat wurden über ein Septum 8,16 g (80 mmol) Phenylacetylen zugetropft. Nach 5 h Kochen unter schwachem Stickstoffstrom wurde die Lösung nach dem Abkühlen filtriert, der Rückstand mit Toluol gründlich gewaschen und anschließend das Lösungsmittel eingedampft. Nach der Reinigung über Säulenchromatographie (Silicagel; Laufmittel: Hexan/Toluol 6 : 1) wurden 1,3 g (24% Ausbeute) des reinen Produkts als gelbes Pulver erhalten.

## Charakterisierung



Schmp.: 145–148°C

IR (KBr): 3038; 2214; 1591; 1506; 1486; 1319; 1286; 1271; 1173; 1070; 1007; 913; 831; 759; 723; 710; 688; 565; 538; 520; 500 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,8–7,7 ppm

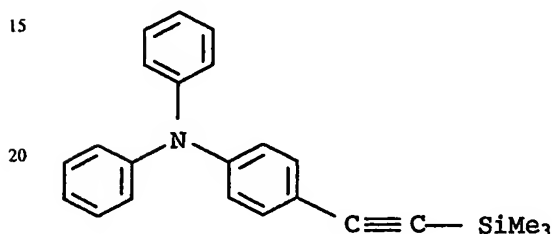
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 89; 117; 118; 123; 128; 132; 133; 146; 147 ppm

## Beispiel 3

## a) Synthese von N,N-Diphenyl-N-(4-trimethylsilylethynylphenyl)-amin

5 2,73 g (8,4 mmol) Monobromtriphenylamin wurden mit 0,11 g Triphenylphosphin in 21 ml Diisopropylamin unter Stickstoffatmosphäre 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 17 mg PdCl<sub>2</sub> und 8,5 mg Kupfer(II)acetathydrat wurden 1,55 ml (11 mmol) Triphenylsilylacetylen über ein Septum zugetropft. Nach 5 h Kochen unter leichtem Stickstoffstrom wurde die Lösung kalt filtriert und der Rückstand mit Toluol gewaschen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und der Reinigung durch Säulenchromatographie (Silicagel; Laufmittel: Hexan/Toluol 6 : 1) wurden 2,2 g (Ausbeute: 77%) des weißen, schwer zu kristallisierenden Produkts erhalten.

## Charakterisierung

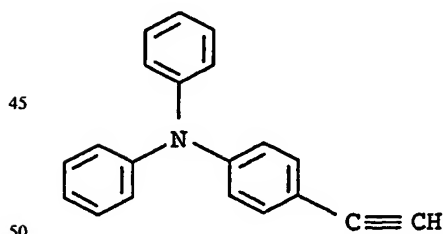


Schmp.: 95°C  
 IR (KBr): 3037; 2960; 2154; 1589; 1489; 1314; 1280; 1176; 1074; 1029; 1007; 863; 843; 821; 755; 698; 642; 543;  
 514 cm<sup>-1</sup>  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,25; 6,8–7,4 ppm  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0; 115; 122; 123; 123,5; 124; 125; 129; 132; 133; 147 ppm

## c) Synthese von N-(4-ethinyl-phenyl)-N,N-diphenylamin [EPDA]

2 g (5,86 mmol) N,N-Diphenyl-N-(4-trimethylsilylethynylphenyl)-amin wurden mit 0,68 g (11,72 mmol) Kaliumfluorid in einer Mischung aus 25 ml THF und 25 ml Methanol 2 h auf 50°C erhitzt. Die Lösung wurde anschließend eingedampft, der Rückstand in Ether gelöst und die Lösung mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Etherlösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert. Es wurden so 0,83 g (Ausbeute: 53%) des gelben Produkts erhalten.

## Charakterisierung



Schmp.: 107–109°C  
 IR (KBr): 3303; 3061; 3033; 2106; 1580; 1486; 1332; 1319; 1284; 1267; 1176; 1027; 1001; 903; 823; 759; 699; 515;  
 498 cm<sup>-1</sup>  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,8–7,4; 3 ppm  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 115; 122; 124; 124,4; 124,5; 125; 129; 132; 133; 147 ppm

## Beispiel 4

## Thermische Vernetzung von TEPA

Die thermische Vernetzung von TEPA wurde mittels DSC (Aufheizrate: 10°C/min) und IR-Spektroskopie verfolgt. In der DSC-Kurve konnten ein scharfer endothermer (Schmelzpunkt 113°C) und ein breiter exothermer Peak (Vernetzung: 180°C) detektiert werden. Zur IR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung wurden mittels einer Lösung von TEPA in THF dünne Filme auf KBr-Preßlingen gebildet, die dann unter Stickstoffatmosphäre nach einem gegenüber der DSC-Messung veränderten Temperaturprogramm behandelt wurden. Hierbei wurde mit einer Heizrate von 10°C/min von Raumtemperatur auf 120°C erhitzt, für 30 min bei dieser Temperatur belassen und dann mit einer veränderten Heizrate von 5°C/min auf die Endtemperatur von 180°C weiter erhitzt. Der Verlauf der Vernetzung kann aus der Abnahme der

CC-Streckschwingung bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  oder der CH-Valenzschwingung bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden. Nach 60 min Tempern bei  $180^\circ\text{C}$  ist der maximale Vernetzungsgrad erreicht (ca. 70% Umsatz der Acetylengruppen). Die erhaltenen Filme sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

## Beispiele 5 bis 7

## Thermisch vernetzte Filme

Durch Aufschleudern (Spin-Coating, Umdrehungsgeschwindigkeit:  $1000\text{ min}^{-1}$ ) wurden aus 5%igen Lösungen von Acetylen-funktionalisierten Triphenylaminen in Cyclohexanon Filme einer Dicke von 50–1200 nm hergestellt. Die Filme wurden 24 h im Vakuum bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet und anschließend auf einer Heizbank unter Stickstoffatmosphäre thermisch vernetzt (30 min bei  $200^\circ\text{C}$ ).

Beispiel	Triphenyl-amin-derivate	Filmeigenschaften
5	100 % TEPA	Rißbildung
6	90 % TEPA 10 % TPPA	homogene Filme ohne Risse
7	90 % TEPA 10 % EPDA	nach Tempern bei $120^\circ\text{C}$ weitgehend homogene Filme

Die Schichten erwiesen sich als sehr kratzfest und ausgesprochen temperaturstabil.

Die thermogravimetrische Analyse einer TEPA-Schicht ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre, Heizrate:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) zeigte ab  $110^\circ\text{C}$  bis hinauf zu  $500^\circ\text{C}$  keine Gewichtsänderung. Eine anfängliche Gewichtsabnahme von ca. 2 Gew.-% ist auf das Verdampfen von Lösungsmittelresten zurückzuführen.

## Beispiel 8

Durch Aufschleudern (Spin-Coating) bei 1000 Umdrehungen/min wurde eine 5%ige Lösung von TEPA/TPPA (Gewichtsverhältnis: 9 : 1) in Cyclohexanon auf eine mit ITO (Indium-Zinnoxid) gesputterte Glasplatte aufgebracht. Nach dem Trocknen im Vakuum bei  $60^\circ\text{C}$  wurde unter einer Stickstoffatmosphäre bei  $200^\circ\text{C}$  vernetzt. Die Schichtdicke betrug 70 nm.

Auf den erhaltenen homogenen Film wurde im Hochvakuum bei  $10^{-6}$  mbar mit einer Balzers-Aufdampfanlage zuerst eine 40 nm dicke Tris(8-hydroxychinolinato)aluminium ( $\text{Alq}_3$ )-Schicht, dann eine Aluminiumschicht aufgedampft.

Die ITO- und die Aluminiumelektrode wurden an eine Spannungsquelle angeschlossen.

Zur Bestimmung der Strom-Spannungskennlinie (Durchgangsstrom  $I_1$  in Ampere gegen Spannung  $U$  in Volt) und der Elektrolumineszenz-Spannungskennlinie (Photostrom  $I_2$  in Ampere gegen Spannung  $U$  in Volt) wurde die angelegte Spannung im Intervall von  $-10$  Volt bis  $+10$  Volt jeweils nach einer Zeitdauer von 3 Sekunden für 5 Sekunden abgeschaltet, in dieser Zeit um 0,5 Volt erhöht und dann wieder eingeschaltet bis das Spannungsintervall durchgemessen war. Die Elektrolumineszenz wurde anhand des Photostroms  $I_2$ , den ein auf 300 Volt Spannung eingestellter Photomultiplier lieferte, quantifiziert. In der Zeichnung ist die Abhängigkeit von  $I_1$  gegen  $U$  durch gefüllte Quadrate, von  $I_2$  gegen  $U$  durch offene, liegende Dreiecke dargestellt.

Bei negativer Spannung entspricht die Polung des erzeugten Elements:

negativer Pol an ITO-Elektrode,

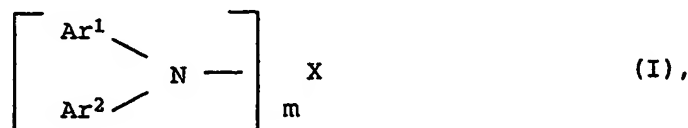
positiver Pol an Aluminium-Elektrode,

bei positiver Spannung umgekehrt.

Die Strom-Spannungs- und die Elektrolumineszenz-Spannungskennlinie (s. Zeichnung) zeigen ein deutliches Gleichrichterverhalten und eine Einsatzspannung für die Elektrolumineszenz von ca. 5,5 V. Das Elektrolumineszenzspektrum entspricht dem Fluoreszenzspektrum von  $\text{Alq}_3$ .

## Patentansprüche

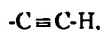
## 1. Verbindungen der Formel I



worin bedeuten

$\text{Ar}^1$  und  $\text{Ar}^2$  unabhängig voneinander jeweils homo- oder heteroaromatische Gruppen, welche benzoanelliert sein

und unabhängig voneinander noch ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), Halogen, COOH, CHO, OH, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, CN, SCN, OCN, NO<sub>2</sub> tragen können, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Ar<sup>1</sup> oder Ar<sup>2</sup> zusätzlich substituiert ist mit mindestens einem Ethinylrest der Formel

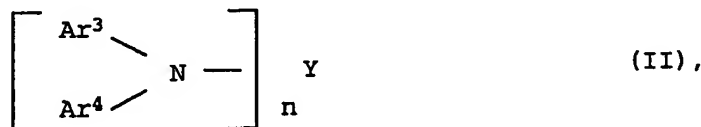


X eine m-wertige Gruppe, welche mit einem oder mehreren Ethinylresten der Formel -C≡CH substituiert sein kann und im Falle

m gleich 1 dieselbe Bedeutung wie die Gruppen Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> besitzt, m eine ganze Zahl von 1 bis 6.

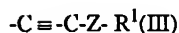
2. Mischungen, enthaltend als Komponenten

- a) mindestens eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, sowie
- b) mindestens eine Verbindung der Formel II



worin bedeuten

Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils homo- oder heteroaromatische Gruppen, welche benzoanelliert sein und unabhängig voneinander noch ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), Halogen, COOH, CHO, OH, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, CN, SCN, OCN, NO<sub>2</sub> tragen können, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Ar<sup>3</sup> oder Ar<sup>4</sup> zusätzlich substituiert ist mit mindestens einem Rest der Formel III



worin bedeuten

Z eine chemische Einfachbindung, -O-, -CO-, -COO-, -OOC-, -N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)-CO-, -OC-N(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl)- oder (CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>,

r eine ganze Zahl von 1 bis 6,

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, eine homo- oder heteroaromatische Gruppe, welche benzoanelliert sein und noch ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Halogen, COOH, CHO, OH, SO<sub>2</sub>H, SO<sub>3</sub>H, CN, SCN, OCN, NO<sub>2</sub> tragen kann, wobei für den Fall, daß Z eine chemische Einfachbindung ist und die Verbindung der Formel II mehr als einen Rest der Formel III trägt, mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> verschieden von Wasserstoff ist,

Y eine n-wertige Gruppe, welche mit einem oder mehreren Resten der Formel III substituiert sein kann und im Falle n gleich 1 dieselbe Bedeutung wie die Gruppen Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> besitzt,

n eine ganze Zahl von 1 bis 6.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, in welchen die Gruppen Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> unabhängig voneinander homoaromatische Gruppen sind und unabhängig voneinander maximal einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy tragen.

4. Mischungen nach Anspruch 2, in welchen die Gruppen Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> unabhängig voneinander homoaromatische Gruppen sind und unabhängig voneinander maximal einen Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy tragen.

5. Mischungen nach den Ansprüchen 2 oder 4, in welchen die Variablen Z, r, R<sup>1</sup> in Formel III die Bedeutung haben Z eine chemische Einfachbindung oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>,

r eine ganze Zahl von 1 bis 6,

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, eine homo- oder heteroaromatische Gruppe, welche benzoanelliert sein und ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), Halogen, OCN tragen kann.

6. Mischungen nach den Ansprüchen 2, 4 oder 5, in welchen die Gruppen Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> und Ar<sup>4</sup> unabhängig voneinander homoaromatische Gruppen sind und unabhängig voneinander maximal einen bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy tragen und in welchen die Variablen Z, r, R<sup>1</sup> in Formel III die Bedeutung haben

Z eine chemische Einfachbindung oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>,

r eine ganze Zahl von 1 bis 6,

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, eine homo- oder heteroaromatische Gruppe, welche benzoanelliert sein kann und welche ein bis vier Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, COO(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl), Oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl), Halogen, OCN tragen kann.

7. Zusammensetzungen enthaltend als Bestandteile

- a) mindestens eine Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 oder 3 oder eine Mischung gemäß den Ansprüchen 2, 4, 5 oder 6,
- b) weitere Monomere, welche thermisch mit den Verbindungen oder Mischungen aus a) copolymerisiert wer-

- den können, sowie gegebenenfalls weitere Zusätze.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, enthaltend  
Bestandteil a) in 30 bis 95 Gew.-%,  
Bestandteil b) in 5 bis 70 Gew.-%,  
jeweils bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. 5
9. Polymere, erhältlich durch thermische Vernetzung der Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.
10. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 9 als Ladungstransportmaterialien.
11. Verfahren zur Beschichtung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen, Mischungen oder Zusammensetzungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht und anschließend 10  
thermisch vernetzt werden.
12. Gegenstände, welche nach dem Verfahren gemäß Anspruch 11 beschichtet sind.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

